



**PATENT APPLICATION**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Masanobu NINOMIYA et al.

Application No.: 10/659,293

Filed: September 11, 2003

Docket No.: 117104

For: TONER FOR ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPMENT,  
ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPER, PROCESS FOR PREPARING  
TONER FOR ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPMENT, AND IMAGE  
FORMING METHOD

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-080684 filed on March 24, 2003

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

James A. Oliff  
Registration No. 27,075

Thomas J. Pardini  
Registration No. 30,411

JAO:TJP/amo

Date: January 8, 2004

OLIFF & BERRIDGE, PLC  
P.O. Box 19928  
Alexandria, Virginia 22320  
Telephone: (703) 836-6400

DEPOSIT ACCOUNT USE  
AUTHORIZATION  
Please grant any extension  
necessary for entry;  
Charge any fee due to our  
Deposit Account No. 15-0461

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月24日  
Date of Application:

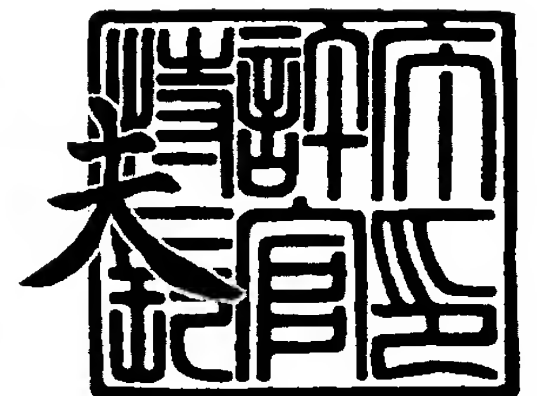
出願番号 特願2003-080684  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-080684]

出願人 富士ゼロックス株式会社  
Applicant(s):

2003年12月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 FE03-00257

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【發明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 二宮 正伸

【發明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 矢野 敏行

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503326

【包括委任状番号】 9503325

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電潜像現像用トナー、静電潜像現像剤、及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する着色粒子と外添剤とを有する静電潜像現像用トナーであって、前記着色粒子の個数平均粒子径変動が 2.5 以下、平均円形度が 0.975 以上、円形度変動が 2.5 以下であることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【請求項 2】 少なくとも、結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する着色粒子と外添剤とを有する静電潜像現像用トナーであって、該外添剤として、少なくとも真比重が 1.0 ~ 1.9 の範囲の単分散球状粒子が用いられ、前記着色粒子の個数平均粒子径  $D_{TN}$  と該単分散球状粒子の個数平均粒径  $D_{add}$  との比率  $D_{TN}/D_{add}$  が、 $2.5 \leq D_{TN}/D_{add} \leq 8.0$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の静電潜像現像用トナーとキャリアとからなることを特徴とする静電潜像現像剤。

【請求項 4】 静電潜像担持体の表面を帯電させる帯電工程、該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を現像剤を用いてトナー画像とする現像工程、静電潜像担持体表面に形成されたトナー画像を転写体表面に転写する転写工程、静電潜像担持体表面の残留トナーを除去するクリーニング工程を含む画像形成方法であって、

前記クリーニング工程が、静電ブラシを用いて残留トナーを除去する工程であり、かつ前記現像剤が請求項 3 に記載の静電潜像現像剤であることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法において、静電潜像を現像するために使用する静電潜像現像用トナー、静電潜像現像剤、及び画像形成方法に関する。

【0002】

**【従来の技術】**

従来、複写機やレーザービームプリンタ等において画像を形成する場合には、一般にカールソン法が用いられている。従来の白黒電子写真法による画像形成方法では、感光体（静電潜像担持体）表面に形成された静電潜像を静電潜像現像用トナー（以下、単に「トナー」という場合がある）で現像し、得られたトナー画像を記録媒体表面へ転写し、これを熱ロール等で定着することにより画像が得られる。また、その潜像担持体は、再び静電潜像を形成するために、前記転写後の残留したトナーが除去されるものである。

**【0 0 0 3】**

近年の電子写真の技術開発では、白黒からフルカラーへの展開が急速になされつつある。フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は、一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナーに黒色トナーを加えた4色のトナーを用いてすべての色の再現を行なうものである。

**【0 0 0 4】**

一般的なフルカラー電子写真法は、まず原稿をイエロー、マゼンタ、シアン、黒色に色分解し、各色ごとに光導電層（静電潜像担持体）表面に静電潜像を形成する。次に現像工程、転写工程を経てトナーは記録媒体表面に保持される。次いで前述の工程を順次複数回行い、位置を合せつつ、同一記録媒体表面にトナーは重ね合せられる。そして一回の定着工程によってフルカラー画像を得る。このように色の異なる数種のトナーを重ね合わせる点が、白黒電子写真法とフルカラー電子写真法との大きな違いである。

**【0 0 0 5】**

上記フルカラー画像では、3色あるいは4色のカラートナーを重ね合わせて画像を形成しているために、これら何れかのトナーが、現像、転写、定着の工程で初期と異なる特性、あるいは他色と異なる性能を示すと、色再現性の低下、粒状性悪化、色むら等の画質劣化を引き起こすこととなる。最近では、フルカラー画像の画質に関しては高画質品位が望まれており、このようなトナーの特性変化が起きると、安定的な高画質を得ることは困難なため、現像、転写、定着特性における特性の改善、及び特性の安定性向上が更に重要となっている。

## 【 0 0 0 6 】

一方、近年では環境保護の観点から、従来から使用されているコロナ放電を利用した非接触帯電／転写方法から、静電潜像担持体当接部材を用いた接触帯電方法や接触転写方法へ技術が移行しつつある。該接触帯電方法や接触転写方法では、静電潜像担持体に導電性弾性ローラーを当接し、該導電性弾性ローラーに電圧を印加しながら上記静電潜像担持体を一様に帯電し、次いで露光（潜像形成工程）、現像工程によってトナー画像を形成した後、静電潜像担持体に電圧を印加した中間転写体を押圧しながら該中間転写体表面にトナーを転写させる。さらに、該中間転写体に電圧を印加した別の導電性弾性ローラーを押圧しながら、中間転写体と導電性弾性ローラーと間に紙等の記録媒体を通過させ、トナー画像を記録媒体に転写した後、定着工程を経て定着画像を得ている。

## 【 0 0 0 7 】

しかしながら、このような転写方式においては、中間転写体などの中間転写部材が転写時に静電潜像担持体に当接されるため、静電潜像担持体に形成されたトナー画像を中間転写媒体へ転写する際にトナー画像が圧接され、部分的な転写不良が発生する。

## 【 0 0 0 8 】

また、静電潜像担持体から中間転写体への転写が完全ではなく、静電潜像担持体表面にトナーが残留してしまうと、該残留トナーは、静電潜像担持体に圧接された導電性弾性ローラーとのニップを通過してしまう。そして、静電潜像担持体と導電性弾性ローラーと間に残留トナーが存在すると、静電潜像担持体表面に均一帯電が実現できず、静電潜像担持体の静電潜像が乱れ、画像欠陥を引き起こしてしまう。

## 【 0 0 0 9 】

前記フルカラー画像における高画質化要求により、トナーが小径化するに従い、転写工程ではトナー粒子にかかるクーロン力に比べて、トナーの静電潜像担持体への付着力が大きくなるため、結果として転写残トナーが（残留トナー）増加し、静電潜像担持体の帯電不良が加速する傾向があった。

## 【 0 0 1 0 】



この静電潜像担持体の帯電不良防止の目的で、静電潜像担持体の中間転写媒体との接点と、静電潜像担持体の導電性弾性ローラーとの接点との間にクリーニング手段が設けられている。前記残留トナーは、静電潜像担持体と中間転写体との間を通過する際にトナーが圧接された結果、静電潜像担持体表面に強く固着される。

#### 【 0 0 1 1 】

上記固着した残留トナーを静電潜像担持体から除去する、クリーニング方法としては、弾性ブレードを静電潜像担持体に強く押し当てて除去するブレードクリーニング法が、クリーニング能力の観点で適していると考えられ、一般的に用いられている。しかしながら、このシステムでは、静電潜像担持体に導電性弾性ローラー及び中間転写体だけではなく、弾性ブレードも強く押し当てられているため、静電潜像担持体の表面劣化に起因する摩耗が生じ易く、長寿命に対する問題があった。

#### 【 0 0 1 2 】

一方、弾性ブレードの代わりに、ブラシを静電潜像担持体に弱い圧力で押し当てて、静電潜像担持体をクリーニングする方法も提案されている。ブラシによるクリーニング方法は、静電潜像担持体の表面劣化の抑制という点において有効ではあるが、弾性ブレードに比べてトナー捕獲量が少なく、転写効率が低い場合の適用は難しい、弾性ブレードに比べて固着残留トナーの捕獲力が弱いという問題点があった。

#### 【 0 0 1 3 】

また、静電潜像担持体から中間転写体に転写する工程を一次転写、中間転写体から記録媒体へ転写する工程を二次転写とすると、二度の転写を繰り返すことになり、益々転写効率向上技術が重要となってくる。特に二次転写の場合は、多色像を一度に転写すること、また記録媒体（例えば用紙の場合、その厚み、表面性等）が種々変わることから、その影響を低減するために転写性を極めて高く制御する必要がある。しかしながら、一次転写の際に受ける応力の影響で、トナー表面の微細構造変化、特に外添剤の埋没あるいは剥がれ等が起きてしまうと、二次転写での転写性が低下してしまう不具合が確認されている。



## 【 0 0 1 4 】

以上の理由から、このような画像形成方法に用いられるトナーには、高転写効性、応力に対するトナー構造維持性、ブラシクリーニングにおける残留トナー除去容易性が求められている。

## 【 0 0 1 5 】

トナーの転写効率向上の手段として、トナー形状を球形に近づけることが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。また、球形トナーの平均粒径や平均円形度、および異型円形度含有率を規定して、クリーニングブレードによるクリーニング性を改善する提案、更には、トナー粒度と粒度分布、トナーの平均円形度と円形度分布を規定することにより、転写効率に関して総合的に考慮した現像剤について提案されている（例えば、特許文献 2、3 参照）。

## 【 0 0 1 6 】

これらの提案では、トナー形状／形状分布を球形に近づけることで転写効率は向上するものの、トナーを球形化することにより、現像剤としての流動性が上がり、また同時に固め嵩密度が高くなる。その結果として、現像器内でのトナー搬送量が不安定になるという現象が起こる。マグロール表面の表面粗さを制御するとともに、搬送量制御材とマグロールとの間隔を狭くすることにより、トナー搬送量の改善は可能であるが、トナーの嵩密度は益々高くなり、それに応じてトナーに加わる応力も強くなり、この応力に対するトナー構造維持性は逆に弱くなってしまう。

## 【 0 0 1 7 】

また、球形トナーのクリーニング性の向上を図るために、平均粒径  $5\text{ m}\mu$  以上  $20\text{ m}\mu$  未満の粒子と、平均粒径  $20\text{ m}\mu$  以上  $40\text{ m}\mu$  以下の粒子との、それぞれ粒径が異なる二種類の無機微粒子を併用し、外添剤として特定量添加することが開示されている（例えば、特許文献 4 参照）。これは、初期的には高い現像性、転写性、クリーニング性を得ることができるが、経時において現像器内でトナーに加わる力を軽減することができないことから、外添剤の埋没あるいは剥がれ等が容易に起こり、現像性及び転写性を初期と大きく変えてしまうものである。

## 【 0 0 1 8 】

一方、このようなストレスに対して、トナーへの外添剤埋没を抑制するために、大粒径の無機微粒子を外添剤として用いることが有効であることが開示されている（例えば、特許文献 5 ～ 7 参照）。しかし、いずれも無機微粒子は真比重が大きいので、外添剤粒子を大きくすると現像器内攪拌ストレスにより、外添剤の剥がれ等を避けられないものになってしまう。また、無機微粒子は完全な球状形状を呈していないため、トナー表面に付着させた場合、外添剤の穂立ちを一定に制御することは困難である。抛って、これにより、スパーサーとして機能するミクロな表面凸形状にバラツキが起こり、選択的に凸部分にストレスが加わることから、外添剤の埋没あるいは剥がれ等は更に加速される。

#### 【 0 0 1 9 】

また、有効にスパーサー機能を発現させるために、50 ～ 200 nm の範囲の球状有機樹脂微粒子をトナーに添加する技術が開示されている（例えば、特許文献 8 参照）。上記球状有機樹脂微粒子を用いることにより、初期的には有効にスパーサー機能を発現させることが可能である。しかし、球状有機樹脂微粒子は経時ストレスに対して埋没、剥がれは少ないものの、球状有機樹脂微粒子自身に変形するため、高いスパーサー機能を安定的に発現することは困難である。

#### 【 0 0 2 0 】

##### 【特許文献 1】

特開昭 6 2 - 1 8 4 4 6 9 号公報

##### 【特許文献 2】

特開平 1 1 - 3 4 4 8 2 9 号公報

##### 【特許文献 3】

特開平 1 1 - 2 9 5 9 3 1 号公報

##### 【特許文献 4】

特開平 3 - 1 0 0 6 6 1 号公報

##### 【特許文献 5】

特開平 7 - 2 8 2 7 6 号公報

##### 【特許文献 6】

特開平 9 - 3 1 9 1 3 4 号公報

**【特許文献 7】**

特開平 1 0 - 3 1 2 0 8 9 号公報

**【特許文献 8】**

特開平 6 - 2 6 6 1 5 2 号公報

**【0 0 2 1】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。

すなわち、本発明は、トナー転写性を長期に渡り満足でき、特に静電潜像担持体の摩耗を促進させるブレードクリーニング工程を有さず、静電ブラシを用いて静電潜像担持体表面の残留トナーを回収する場合に発生する不具合を改善した静電潜像現像用トナー、それを用いた静電潜像現像剤を提供することを目的とする。また、本発明は、高画質要求に対応する現像、転写、定着が可能な画像形成方法を提供することを目的とする。

**【0 0 2 2】****【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、トナーの粒径・粒度分布、平均円形度・円形度分布、特定サイズ／種類の外添剤を用いることにより、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、

**【0 0 2 3】**

< 1 > 少なくとも、結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する着色粒子と外添剤とを有する静電潜像現像用トナーであって、前記着色粒子の個数平均粒子径変動が 2.5 以下、平均円形度が 0.975 以上、円形度変動が 2.5 以下であることを特徴とする静電潜像現像用トナーである。

**【0 0 2 4】**

このようなトナーを用いることで、トナーの粒径差による帯電バラツキを抑えて、転写効率を向上させることができる。また、形状分布がシャープな球形トナーを用いることで、トナー表面の外添剤付着量／付着状態のバラツキを抑えるこ

とにより、トナーの均一な帯電、外添剤の均一なスペーサー効果の発現を実現し、高転写効率が可能となる。

#### 【 0 0 2 5 】

< 2 > 少なくとも、結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する着色粒子と外添剤とを有する静電潜像現像用トナーであって、該外添剤として、少なくとも真比重が 1. 0 ~ 1. 9 の範囲の単分散球状粒子が用いられ、前記着色粒子の個数平均粒子径  $D_{TN}$  と該単分散球状粒子の個数平均粒径  $D_{add}$  との比率  $D_{TN}/D_{add}$  が、 $2.5 \leq D_{TN}/D_{add} \leq 8.0$  の範囲であることを特徴とする < 1 > に記載の静電潜像現像用トナーである。

#### 【 0 0 2 6 】

このような外添剤を用いることで、トナーと静電潜像担持体や中間転写体との接触点を小さくし（スペーサー効果）、静電的付着力を低下させ、転写効率を更に高めることができる。また、トナーにかかる応力を緩和し高転写効率を維持させることができる。さらに、前記スペーサー効果と応力緩和性とが付与されブラシによる静電潜像担持体クリーニング適性を大幅に向上させることができる。

#### 【 0 0 2 7 】

< 3 > 前記外添剤として、少なくとも単分散球状シリカが用いられることを特徴とする < 2 > に記載の静電潜像現像用トナーである。

#### 【 0 0 2 8 】

< 4 > 前記外添剤として、少なくとも単分散球状有機樹脂微粒子が用いられ、かつ該単分散球状有機樹脂微粒子のゲル分率が、70 質量%以上であることを特徴とする < 2 > に記載の静電潜像現像用トナーである。

#### 【 0 0 2 9 】

< 5 > < 1 > ~ < 4 > のいずれかに記載の静電潜像現像用トナーとキャリアとからなることを特徴とする静電潜像現像剤である。

#### 【 0 0 3 0 】

< 6 > 静電潜像担持体の表面を帯電させる帯電工程、該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を現像剤を用いてトナー画像とする現像工程、静電潜像担持体表面に形成されたトナー画像を転写体表面に

転写する転写工程、静電潜像担持体表面の残留トナーを除去するクリーニング工程を含む画像形成方法であって、

前記クリーニング工程が、静電ブラシを用いて残留トナーを除去する工程であり、かつ前記現像剤が< 5 >に記載の静電潜像現像剤であることを特徴とする画像形成方法である。

#### 【 0 0 3 1 】

また、本発明の静電潜像現像用トナーにおいては、前記着色粒子の個数平均粒子径変動が 2 0 以下、平均円形度が 0 . 9 8 0 以上、円形度変動が 2 . 0 以下であることが好ましい。

#### 【 0 0 3 2 】

また、前記外添剤として、着色粒子の個数平均粒子径  $D_{TN}$  と単分散球状粒子の個数平均粒径  $D_{add}$  との比率が、 $4.0 \leq D_{TN} / D_{add} \leq 7.0$  の範囲であることが好ましい。

#### 【 0 0 3 3 】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

##### < 静電潜像現像用トナー >

本発明の静電潜像現像用トナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する着色粒子と外添剤とを有する静電潜像現像用トナーであって、個数平均粒子径変動が 2.5 以下、平均円形度が 0.975 以上、円形度変動が 2.5 以下であることを特徴とする。

#### 【 0 0 3 4 】

このように、トナーの粒径分布をシャープとし、トナーの粒径差による帯電バラツキを抑えることにより、転写効率を向上させることができる。また、円形度が高く、その形状分布についてもシャープとすることにより、トナー表面の外添剤付着量／付着状態のバラツキを抑えることができ、トナーの均一な帯電、外添剤の均一なスパーサー効果の発現が実現され、高転写効率を得ることが可能となる。

#### 【 0 0 3 5 】

本発明の静電潜像現像用トナーは、少なくとも、結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する着色粒子、外添剤とを有し、更に必要に応じて、その他の成分を有してなる。これらについては後述する。

#### 【 0 0 3 6 】

本発明における着色粒子の個数平均粒子径 $D_{TN}$ は、 $5.0 \sim 7.0 \mu m$ の範囲であることが好ましく、 $5.5 \sim 6.5 \mu m$ の範囲であることがより好ましい。個数平均粒子径 $D_{TN}$ が $5.0 \mu m$ 未満であると、着色粒子の表面積が大きくなり、静電的付着力が増大し、転写効率が極端に低下する場合がある。また、個数平均粒子径 $D_{TN}$ が $7.0 \mu m$ より大きいと、現像工程、転写工程におけるトナーの飛び散りが顕著になるため、静電潜像の再現性が低下してしまい、高品位画質を得ることが困難となる場合がある。

なお、個数平均粒子径を上記範囲とすることは、フルカラー画像形成において、カラー再現性に優れる点からも好ましい。

#### 【 0 0 3 7 】

また、本発明における着色粒子の個数平均粒子径変動は、25以下であることが必要であり、20以下であることが好ましい。個数平均粒子径変動が大きいと、小径着色粒子と大径着色粒子とのサイズ差が大きくなる。このサイズの差により、着色粒子1個当たりの表面積の差が大きくなる。現像器中のトナーの表面電荷密度は、上記表面積に対応するため、前記着色粒子1個当たりの表面積の差は、着色粒子1個当たりの帯電量の差となって表れることとなる。

#### 【 0 0 3 8 】

したがって、個数平均粒子径変動が25より大きくなると、着色粒子1個当たりの帯電量の差が大きくなる。そして、この帯電量の差により、各着色粒子ごとの最適転写電界が異なってくるため、異なった帯電量の着色粒子を、1つの転写条件で同時に、しかも非常に高い効率で転写することは困難になってくる。

#### 【 0 0 3 9 】

なお、上記個数平均粒子径変動とは、一定数の着色粒子についての個数平均粒子径 $D_{TN}$ の測定値について統計処理を行い、その平均値に対する標準偏差を百分率で表したものである。具体的な測定法については後述する。



## 【0040】

本発明における着色粒子の平均円形度は、0.975以上であることが必要であり、0.980以上であることが好ましい。また、着色粒子の円形度変動は、0.25以下であることが必要であり、0.20以下であることが好ましい。

## 【0041】

上記平均円形度は、1.0の場合が真球であり、数値が低いほど異形度が大きくなっていく。平均円形度が0.975未満の場合、着色粒子の異形度が大きくなり、表面積が大きくなる。表面積が大きくなると静電的付着力が増大し、転写効率が極端に低下する。また、異形度が大きいと着色粒子表面の凹部に外添剤が埋まり込み、実質的に外添剤の機能（帯電付与／スペーサー効果）が低下してしまう。これらの影響で、高転写効率を達成することは困難になる。

## 【0042】

また、上記円形度変動が0.25より大きいと、着色粒子の形状の分布が大きくなるため、着色粒子ごとの外添剤付着状態が均一ではなくなる。そして、この外添剤付着状態のバラツキが帯電量のばらつきとなるため、異なった帯電量の着色粒子を、1つの転写条件で同時に、しかも非常に高い効率で転写することは困難になっていく。

## 【0043】

ここで、上記平均円形度とは、一定数の着色粒子について画像解析を行い、撮影された各々の着色粒子に対して下式により円形度を求め、それらを平均した値である。また、上記円形度変動は、このようにして求めた各々の円形度について、統計処理を行い、その平均値に対する標準偏差を百分率で表したものである。

$$\text{円形度} = \text{円相当径} \times \text{周囲長} / \text{周囲長} = 2 A^{1/2} \pi / P M$$

（上式において、Aは粒子の投影面積、PMは粒子の周囲長を表す。）

## 【0044】

前記着色粒子の個数平均粒子径、個数平均粒子径変動、平均円形度、及び円形度変動は、フロー式粒子像解析装置FPIA-2100（Sysmex社製）を用い、少なくとも5000個の着色粒子について各々画像解析を行い、統計処理することによって求めた。



**【 0 0 4 5 】**

次に、本発明における着色粒子の製造方法について述べる。

本発明における着色粒子は、公知である混練・粉碎製法や、乳化重合や懸濁重合等の化学製法等によって作製することが可能であり、本発明における粒度分布や形状分布等に優れたトナーを作製できる点や、得率や環境負荷の観点から乳化重合法でトナーを製造することが好ましい。ここでは、乳化重合法を用いた場合の製造方法について詳しく説明する。

**【 0 0 4 6 】**

乳化重合法では、イオン性界面活性剤による樹脂分散液と、反対極性のイオン性界面活性剤に分散した顔料とを混合し、ヘテロ凝集を生じさせてトナー径の凝集粒子を形成し（凝集工程）、その後、前記樹脂のガラス転移点以上に加熱して該凝集粒子を融合させ一体化し（融合工程）、洗浄、乾燥してトナーが製造される。

**【 0 0 4 7 】**

この方法では、加熱温度条件等を選択することにより、トナー形状を不定形から球形まで制御することが可能である。また、顔料と樹脂粒子との極性が同じでも、反対極性の界面活性剤を加えることにより、同様の凝集粒子を生成することができる。さらに、上記凝集粒子分散液を加熱して、凝集粒子を融合させる前に、別の微粒子分散液を添加混合し、もとの凝集粒子表面に前記微粒子を付着させた後、樹脂のガラス転移点以上に加熱して融合する方法を採用することにより、トナーの表面から内部に至る層構造を制御することも可能である。さらに、この方法により、トナー表面を樹脂で被覆したり、帯電制御剤で被覆したり、ワックスや顔料をトナー表面近傍に配置したりすることも可能になる。

**【 0 0 4 8 】**

このとき粒度分布や形状分布を制御する上で重要なことは、後から添加混合する微粒子分散液の微粒子（付着粒子）が、凝集粒子表面に均一にかつ着実に付着することである。付着するはずの微粒子が遊離状態で存在したり、いったん付着したものが再び遊離すると、粒度分布や形状分布は簡単に広がってしまう。粒度分布が広がると、特に微粉は、現像時に感光体に強く付着して黒点を発生さ

せる原因となり、2成分系現像剤では、キャリア汚染を招きやすく、現像剤寿命を短くする。また、1成分系現像剤では現像ロール、帯電ロール、トリミングロールまたはブレードに固着してこれを汚染し、画質を低下させる要因となる。さらに、画質、信頼性低下にかかわる大きな要因としてトナー中の粒径分布の問題がある。

#### 【 0 0 4 9 】

また、前記乳化重合法でトナーを製造する場合、粒径分布や形状分布には攪拌条件の制御が重要である。母体となる凝集粒子形成時や付着粒子添加後に、分散液の粘度が上昇するため、均一混合する目的で傾斜パドル型などの攪拌翼を用いて高せん断速度で分散液を攪拌すると、反応容器壁や攪拌翼への凝集粒子の付着が増加するため、粒径の均一化が阻害される。低せん断速度で均一な攪拌を行うためには、液深さ方向に幅の広い翼形状（平板翼）の攪拌翼を用いることが有効である。

#### 【 0 0 5 0 】

さらには、凝集粒子形成後に  $10\ \mu\text{m}$  開口のフィルターバッグなどを使って、ろ過することにより、粗粉を除去することも有効であり、必要に応じて多段または繰り返し処理を行うことも有効である。粒径分布や形状分布の画質への影響は、トナーの平均粒径が小径であったり、トナー形状が球形に近いほど大きくなってくる。

#### 【 0 0 5 1 】

通常、この凝集融合プロセスは、一括して混合し、凝集するため均一な混合状態で凝集粒子を融合することができ、トナー組成は表面から内部まで均一になる。前記の方法で離型剤を含有させる場合は、融合後の表面にも離型剤が存在することになり、フィルミングの発生や流動性付与のための外添剤がトナー内部に埋没するなどの現象が起こりやすくなる。

#### 【 0 0 5 2 】

そこで、凝集工程において、初期の各極性のイオン性界面活性剤の量のバランスを予めずらしておき、ガラス転移点以下で第1段階の母体凝集粒子を形成し安定化させた後、第2段階でバランスのずれを補填するような、極性、量の界面活

性剤で処理された微粒子分散液を添加し、さらに必要に応じて、前記母体凝集粒子または追加微粒子に含まれる樹脂のガラス転移点以下でわずかに加熱して安定化させた後、ガラス転移点以上に加熱することにより、第2段階で加えた微粒子を母体凝集粒子の表面に付着させたまま融合することが可能である。しかも、これらの凝集操作は、段階的に複数回繰り返して実施することも可能であり、その結果、トナー粒子の表面から内部にかけて段階的に組成、物性を変化させることができ、トナー構造の制御が極めて容易となる。

#### 【0053】

例えば、多色現像に用いられるカラートナーの場合では、第1段階で母体凝集粒子を樹脂微粒子と顔料微粒子とで作製した後、別の樹脂微粒子分散液を追加してトナー表面に樹脂層のみを形成することにより、顔料微粒子による帯電挙動への影響を最小限に止めることができる。その結果、顔料の種類による帯電特性の差を抑制することができる。また、第2段階で添加する樹脂のガラス転移点を高めに設定すればカプセル状にトナーを被覆することができ、熱保存性と定着性とを両立させることができる。

#### 【0054】

さらには、第2段階でワックスなどの離型剤微粒子分散液を加え、さらに第3段階で硬度の高い樹脂の分散液を用いて最表面にシェルを形成すれば、トナー表面へのワックスの露出を抑制することができ、かつ、定着時には有効にワックスが離型剤として働くようにすることも可能である。

#### 【0055】

また、母体凝集粒子に離型剤微粒子を含有させたのち、第2段階で最表面にシェルを形成してワックスの露出を防止してもよい。ワックスの露出が防止されると、感光体等へのフィルミングが抑制されるだけでなく、トナーの粉体流動性を向上させることができる。

#### 【0056】

このように、段階的に凝集粒子表面に微粒子を段階的に付着し、加熱融合する方法においては、粒度分布や形状分布の維持性や、平均粒径や円形度の変動を抑制することができると共に、凝集粒子の安定性を高めるための、界面活性剤、塩

基あるいは酸などの安定剤の添加を不要にし、または、それらの添加量を最少限度に抑制することができる。

#### 【 0 0 5 7 】

分散微粒子の分散径は、母体凝集粒子に用いる場合も、追加微粒子として用いる場合も  $1\ \mu\text{m}$  以下であることが望ましい。 $1\ \mu\text{m}$  を超えると最終的に生成するトナーの粒度分布が広くなったり、遊離の微粒子が発生し、トナーの性能低下や信頼性低下の原因となる。

#### 【 0 0 5 8 】

追加する微粒子分散液の量は、含まれる母体凝集粒子の体積分率に依存し、追加微粒子の量は、最終的に生成する凝集粒子の 5 0 % 以内（体積換算）に調整することが望ましい。5 0 % を超えると、母体凝集粒子に付着せず新たな凝集粒子を生成するため、組成の分布や粒径の分布が著しく広くなり、所望の性能が得られなくなる。

#### 【 0 0 5 9 】

また、微粒子分散液の追加を分割して段階的に行ったり、徐々に連続的に行うことは、新たな微小な凝集粒子の発生を抑制し、粒度分布や形状分布をシャープにするのに有効である。さらに、微粒子分散液を追加するときに、母体凝集粒子及び追加微粒子の樹脂のガラス転移温度以下の温度、好ましくはガラス転移温度より  $40\ ^\circ\text{C}$  低い温度からガラス転移温度の範囲で加熱することにより、遊離微粒子の発生を抑制することができる。

#### 【 0 0 6 0 】

本発明のトナーに結着樹脂として用いる熱可塑性結着樹脂は、スチレン、パラクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸  $n$ -プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸  $n$ -プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等

のビニルケトン類；エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのポリオレフィン類；等の単量体などの重合体、またはこれらを 2 種以上組み合わせた共重合体、またはこれらの混合物、さらにはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等、非ビニル縮合系樹脂、またはこれらと前記ビニル系樹脂との混合物、これらの共存下でビニル系単量体を重合して得られるグラフト重合体等を挙げることができる。これらの樹脂は、1 種類単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

#### 【 0 0 6 1 】

これらの中でも、ビニル系単量体を用いるときには、イオン性界面活性剤などを用いて乳化重合やシード重合を実施して樹脂微粒子分散液を作製することができる、その他の樹脂を用いるときには、油性で水への溶解度の比較的低い溶剤に樹脂を溶解し、水中にイオン性界面活性剤や高分子電解質を共存させてホモジナイザーなどの分散機により水中に微粒子を分散させ、その後加熱または減圧して溶剤を蒸散することにより、所望の樹脂微粒子分散液を作成することができる。

#### 【 0 0 6 2 】

上記の熱可塑性結着樹脂は、解離性ビニル系単量体を配合することにより、乳化重合などで得た微粒子を安定に作製することができる。解離性ビニル系単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸、ビニルスルホン酸、エチレンイミン、ビニルピリジン、ビニルアミンなど高分子酸、高分子塩基の原料となる単量体のいずれも使用可能であるが、重合体形成反応の容易性などから高分子酸が好適であり、さらには、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸などのカルボキシル基を有する解離性ビニル系単量体が、重合度制御、ガラス転移点の制御のために特に有効である。

#### 【 0 0 6 3 】

前記樹脂微粒子の平均粒径は、1  $\mu\text{m}$  以下であることが望ましく、より望ましくは 0.01 ~ 1  $\mu\text{m}$  の範囲である。樹脂微粒子の平均粒径が 1  $\mu\text{m}$  を越えると、最終的に得られる静電潜像現像用トナーの粒度分布や形状分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じてトナーの組成偏在を引き起こし、性能や信頼性の低下につながる。一方、樹脂粒子の平均粒径が前記範囲内にあると、前記欠点がない



上、トナー間の偏在が減少し、トナー中での分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点が有利である。なお、樹脂粒子の平均粒径は、例えば、マイクロトラック等を用いて測定することができる。

#### 【0064】

本発明における離型剤の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；加熱により軟化点を有するシリコーン類；オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類；エステルワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等のような植物系ワックス；ミツロウのような動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュートロプシュワックス等のような鉱物、石油系ワックス、及びそれらの変性物を使用することができる。これらのワックス類は、水中にイオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基などの高分子電解質とともに分散させ、融点以上に加熱するとともに強い剪断を付与できるホモジナイザーや圧力吐出型分散機で微粒子化し、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の分散液を作製することができる。

#### 【0065】

離型剤粒子の平均粒径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、より望ましくは $0.01\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、最終的に得られる静電潜像現像用トナーの粒度分布や形状分布が広くなったり、遊離粒子の発生が生じてトナーの組成偏在を引き起こし、性能や信頼性の低下につながる。一方、樹脂粒子の平均粒径が前記範囲内にあると、前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中での分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点が有利である。なお、前記平均粒径は、例えば、マイクロトラック等を用いて測定することができる。

#### 【0066】

本発明における着色剤としては、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤング

レッド、パーマネントレッド、ブリリアンカーミン 3 B、ブリリアンカーミン 6 B、デュポンオイルレッド、ピラズロンレッド、リソールレッド、ローダミン B レーキ、レーキレッド C、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレートなどの種々の顔料、または、アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノロン系、アジン系、アントラキノロン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアゾール系などの各種染料を 1 種または 2 種以上混合して使用することができる。

#### 【 0 0 6 7 】

本発明における着色剤粒子の平均粒径は、 $0.8 \mu\text{m}$  以下であることが望ましく、より望ましくは  $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の範囲である。着色剤粒子の平均粒径が  $0.8 \mu\text{m}$  を越えると、最終的に得られる静電潜像現像用トナーの粒度分布や形状分布が広くなったり、遊離粒子の発生が生じてトナーの組成偏在を引き起こし、性能や信頼性の低下につながる。着色剤粒子の平均粒径が  $0.05 \mu\text{m}$  より小さいと、トナー中での着色性が低下するだけでなく、乳化凝集法の特徴の一つである形状制御性が損なわれ、真球に近い形状のトナーが得られなくなる。

#### 【 0 0 6 8 】

また、必要に応じて帯電制御剤を用いることができ、該帯電制御剤としては、4 級アンモニウム塩、ニグロシン系化合物、アルミニウム、鉄、クロムなどの錯体からなる染料や、トリフェニルメタン系顔料など通常使用される種々の帯電制御剤を使用することができるが、凝集や融合一体化時の安定性に影響するイオン強度の制御及び廃水汚染の減少のために、水に溶解しにくい帯電制御剤が好適である。

#### 【 0 0 6 9 】

乳化重合、シード重合、顔料分散、樹脂粒子、離型剤分散、凝集、またはその安定化などに用いる界面活性剤としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン性界面活性剤；アミン塩型、4 級ア



ンモニウム塩型等のカチオン性界面活性剤；またポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤；を併用することも効果的である。分散手段としては、回転せん断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなど、一般的な分散機を使用できる。

#### 【 0 0 7 0 】

また、樹脂と顔料とからなる複合体を用いる場合、樹脂と顔料とを溶剤中に溶解分散した後、上記の適当な分散剤と共に水中に分散した後、加熱、減圧により溶剤を除去して得る方法や、乳化重合やシード重合により作製されたラテックス表面に、機械的せん断、または電氣的に吸着、固定化して作成する方法などを採用することができる。これらの方法は、追加粒子としての顔料の遊離を抑制し、帯電性の顔料依存性を改善するのに有効である。

#### 【 0 0 7 1 】

前記樹脂微粒子分散液、着色剤分散液及び離型剤分散液等を分散させてなる分散液における分散媒としては、例えば水系媒体等が挙げられる。

前記水系媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水等の水、アルコール類などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【 0 0 7 2 】

本発明において、少なくとも樹脂微粒子を含む粒子が分散された分散液は、前記樹脂微粒子分散液、着色剤分散液及び離型剤分散液等を添加し混合することによって調製され、室温～樹脂のガラス転移温度の範囲において加熱することにより樹脂粒子と着色剤と離型剤を凝集させ、凝集粒子を形成する。凝集粒子の個数平均粒径は、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

#### 【 0 0 7 3 】

前記樹脂微粒子分散液と前記着色剤分散液等とを混合した場合における、前記樹脂粒子の含有量としては、40質量%以下であればよく、2～20質量%の範囲程度であるのが好ましい。また、前記着色剤の含有量としては、50質量%以下であればよく、2～40質量%の範囲程度であるのが好ましい。さらに、前記

その他の成分（粒子）の含有量としては、本発明の目的を阻害しない程度であればよく、一般的には極く少量であり、具体的には 0. 0 1 ～ 5 質量% の範囲程度であり、0. 5 ～ 2 質量% の範囲程度が好ましい。

#### 【 0 0 7 4 】

次いで、必要に応じて前記付着工程を経た後、凝集粒子を含む混合液を樹脂の軟化点以上の温度、一般には 7 0 ～ 1 2 0 ℃ の範囲で加熱処理して凝集体粒子を融合させて、着色粒子含有液を得ることができる。

#### 【 0 0 7 5 】

得られた着色粒子分散液は、遠心分離または吸引濾過によりトナー粒子を分離して、イオン交換水にて 1 ～ 3 回洗浄する。その後着色粒子を濾別し、イオン交換水にて 1 ～ 3 回洗浄し、乾燥することによって、本発明に用いる着色粒子を得ることができる。

#### 【 0 0 7 6 】

次に、本発明に用いられる外添剤について述べる。

本発明における着色粒子は、その表面に外添剤が分散されることにより静電潜像現像用トナーとなる。上記外添剤としては、少なくとも真比重が 1. 0 ～ 1. 9 の範囲の単分散球状粒子を用いることが好ましく、該真比重は 1. 0 ～ 1. 3 の範囲であることがより好ましい。このような外添剤を用いることで、トナーにかかる応力を緩和し高転写効率を維持させることができる。

#### 【 0 0 7 7 】

すなわち、真比重を 1. 9 以下に制御することにより、着色粒子からの単分散球状粒子の剥がれを抑制することができる。また、真比重を 1. 0 以上に制御することにより、着色粒子粒子表面での単分散球状粒子の凝集分散を抑制することができる。

#### 【 0 0 7 8 】

また、着色粒子の個数平均粒子径  $D_{TN}$  と上記単分散球状粒子の個数平均粒径  $D_{add}$  との比率を、 $2.5 \leq D_{TN}/D_{add} \leq 8.0$  の範囲とすることが好ましく、 $4.0 \leq D_{TN}/D_{add} \leq 7.0$  の範囲とすることがより好ましく、 $5.0 \leq D_{TN}/D_{add} \leq 6.0$  の範囲とすることがさらに好ましい。このようにすることで、トナーと静電潜像

担持体や中間転写体との接触面積を小さくし（スパーサー効果）、静電的付着力を低下させ、転写効率を更に高めることができる。

#### 【 0 0 7 9 】

上記  $D_{TN}/D_{add}$  は、単分散球状粒子と着色粒子の粒径との比率であり、スパーサー効果の指標となる。 $D_{TN}/D_{add}$  が 2.5 未満であると、着色粒子サイズと比較して外添剤サイズが相対的に大きくなり、単分散球状粒子が着色粒子から離脱しやすくなり、非静電的付着力低減に有効に働かないと同時に、接触部材に単分散球状粒子が移行しやすくなり、帯電阻害、画質欠陥等の二次障害を引き起こしやすくなる。

#### 【 0 0 8 0 】

また、 $D_{TN}/D_{add}$  が 8.0 より大きいと、非静電的付着力低減に有効に働かなくなり易い。さらには、現像器内のストレスにより、着色粒子に埋没しやすくなり、現像、転写向上効果が著しく低減しやすい。

#### 【 0 0 8 1 】

そして、上記  $D_{TN}/D_{add}$  の範囲規定と、前記外添剤の比重規定とを組み合わせることで、スパーサー効果と応力緩和性が付与され、後述する静電ブラシを用いたクリーニング適性が大幅に向上する。

#### 【 0 0 8 2 】

また、これらと前述個数平均粒子径変動が 2.5 以下である、よりシャープな粒径分布と、平均円形度が 0.975 以上であり、円形度変動が 2.5 以下である、よりシャープな形状分布を有する球形の着色粒子とを組み合わせることで、更に高い転写効率を得ること、及びその転写効率を維持することが可能となる。特に、この場合は、後述する接触型の帯電部材や転写部材を用いた場合にも、転写効率を長期にわたって維持することができる。

#### 【 0 0 8 3 】

前記単分散球形微粒子は、単分散かつ球状であるため、着色粒子表面に均一に分散し、安定したスパーサー効果を得ることができる。本発明における単分散の定義としては、凝集体を含め、平均粒径に対する標準偏差で議論することができ、該標準偏差としては個数平均粒径  $D_{add} \times 0.22$  以下であることが好ましい。

。本発明における球状の定義としては、W a d e l l の球形化度で議論することができ、球形化度が 0 . 6 以上であることが好ましく、0 . 8 以上であることがより好ましい。

#### 【 0 0 8 4 】

一般的な外添剤として用いられる他の代表的な無機微粒子としては、酸化チタン（真比重 4 . 2、屈折率 2 . 6）、アルミナ（真比重 4 . 0、屈折率 1 . 8）、酸化亜鉛（真比重 5 . 6、屈折率 2 . 0）が挙げられるが、いずれも真比重が高く、スパーサー効果を有効に発現する粒径より大きくすると着色粒子からの剥がれが起りやすくなり、剥がれた外添剤の粒子が、帯電付与部材、あるいは静電潜像担持体等へ移行しやすくなり、帯電低下あるいは画質欠陥を引き起こしてしまう。

#### 【 0 0 8 5 】

本発明においては、前記外添剤として単分散球状シリカを好ましく用いることができる。

本発明における単分散球状シリカは、湿式法であるゾルゲル法により得ることができる。シリカに限定する理由としては、屈折率が 1 . 5 前後であり、粒径を大きくしても光散乱による透明度の低下、特に O H P 上への画像採取時の光透過率等に影響を及ぼさないことが挙げられる。

#### 【 0 0 8 6 】

真比重は、湿式法で、かつ焼成することなしに作製するため、蒸気相酸化法に比べ低く制御することができる。また、疎水化処理工程での疎水化処理剤種、あるいは処理量を制御することにより、更に調整することが可能である。粒径は、ゾルゲル法の加水分解、縮重合工程のアルコキシシラン、アンモニア、アルコール、水の重量比、反応温度、攪拌速度、供給速度により自由に制御することができる。単分散、球状形状も本手法にて作製することにより達成することができる。

#### 【 0 0 8 7 】

具体的には、テトラメトキシシランを水、アルコールの存在下、アンモニア水を触媒として温度をかけながら滴下、攪拌を行う。次に、反応により得られたシ

リカゾル懸濁液の遠心分離を行い、湿潤シリカゲルとアルコールとアンモニア水とに分離する。湿潤シリカゲルに溶剤を加え再度リカゾルの状態にし、疎水化処理剤を加え、シリカ表面の疎水化を行う。疎水化処理剤としては、一般的なシラン化合物を用いることができる。次に、この疎水化処理シリカゾルから溶媒を除去、乾燥、シーブすることにより、目的の単分散球状シリカを得ることができる。また、このようにして得られたシリカを再度処理を行っても構わない。本発明における単分散球状シリカの製造方法は、上記製造方法に限定されるものではない。

#### 【0088】

上記シラン化合物としては、水溶性のものを使用することができる。このようなシラン化合物としては、化学構造式  $R_aSiX_{4-a}$  (式中、 $a$  は 0 ~ 3 の整数であり、 $R$  は、水素原子、アルキル基及びアルケニル基等の有機基を表し、 $X$  は、塩素原子、メトキシ基及びエトキシ基等の加水分解性基を表す。) で表される化合物を使用することができ、クロロシラン、アルコキシシラン、シラザン、特殊シリル化剤のいずれのタイプを使用することも可能である。

#### 【0089】

具体的には、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N, O- (ビストリメチルシリル) アセトアミド、N, N-ビス (トリメチルシリル) ウレア、tert-ブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロ

ピルトリメトキシシランを代表的なものとして例示することができる。本発明における疎水化処理剤としては、特に好ましくは、ジメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0090】

前記単分散球状シリカの添加量は、着色粒子 1 0 0 質量部に対して、0. 5 ～ 5 質量部の範囲が好ましく、1 ～ 3 質量部の範囲がより好ましい。該添加量が 0. 5 質量部より少ないと、非静電的付着力の低減効果が小さく、現像、転写向上効果が十分得られなくなることがあり、一方、該添加量が 5 質量部より多いと、着色粒子表面を 1 層被覆し得る量を超え、被覆が過剰な状態となり、シリカが接触部材に移行し、二次障害を引き起こし易くなる。

#### 【0091】

また、本発明においては、前記外添剤として、少なくとも単分散球状有機樹脂微粒子が用いられ、かつ該単分散球状有機樹脂微粒子のゲル分率が、7 0 質量%以上であることが好ましい。

以下、この単分散球状有機樹脂微粒子外添剤について説明する。

#### 【0092】

本発明において、外添剤に求められる必要な硬度を得るためには、単分散球状有機樹脂微粒子のゲル分率は 7 0 質量%以上であることが好ましく、より好ましくは 8 0 質量%以上である。ここでいうゲル分率とは、有機溶剤（テトラヒドロフラン）への未溶解分の質量割合であり、次式で求めることができる。

$$\text{ゲル分率（質量\%）} = \left( \text{有機溶剤への未溶解物の質量} / \text{試料の質量} \right) \times 100$$

#### 【0093】

上記ゲル分率は、樹脂の架橋度や硬度と相関がある。上記ゲル分率が 7 0 質量%未満であると、それを添加したトナーとキャリアとをある所定比率で混合してそれを静電潜像現像剤（以下、単に「現像剤」という場合がある）とし、その現像剤を複写機の現像器にセットして繰り返し使用した場合、初期的には単分散球状有機樹脂微粒子によるスパーサー効果が発揮され、良好な現像・転写性であるが、経時で現像器内でトナーにかかるストレスにより、徐々に単分散球状樹脂微



粒子の形態が球状から偏平な形に変形し、十分なスペーサー効果が失われ現像・転写性が劣化してしまう。

#### 【 0 0 9 4 】

また、単分散球状有機樹脂微粒子に限定する理由としては、単分散球状有機樹脂微粒子の屈折率は 1.4 ～ 1.6 の範囲であり、着色粒子の屈折率である 1.4 ～ 1.6 の範囲とほぼ同じことである。屈折率が同じであるために、定着された画像上において、着色粒子と該単分散球状有機樹脂微粒子外添剤との界面での光散乱が小さく、フルカラー画像の色純度や OHP シート上での光透過性に優れることとなる。

#### 【 0 0 9 5 】

本発明の単分散球状有機微粒子は、例えば、水または水を主成分とする分散媒中で、スチレン系単量体と分子内にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する単量体とが乳化共重合されてなるエマルジョンを乾燥して得られる。上記分散媒として用いられる水は、イオン交換水もしくは純水であることが好ましい。また、水を主成分とする分散媒とは、水と例えばメタノールのような有機溶剤、界面活性剤や乳化剤あるいはポリビニルアルコールのような水溶性高分子系保護コロイド等との混合水溶液を意味する。

#### 【 0 0 9 6 】

上記界面活性剤や乳化剤あるいは保護コロイド等は、本発明の課題達成を阻害しない限り、反応性であっても良いし、非反応性であっても良い。また、これらの界面活性剤や乳化剤あるいは保護コロイド等は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

#### 【 0 0 9 7 】

反応性界面活性剤としては、例えば、ラジカル重合性のプロペニル基が導入されたアニオン系反応性界面活性剤やノニオン系反応性界面活性剤等が挙げられる。これらの反応性界面活性剤は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

#### 【 0 0 9 8 】

本発明で用いられる前記スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -



メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、2,4,5-トリメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、スチレンスルホン酸カリウム等が挙げられるが、なかでもスチレンが好適に用いられる。これらのスチレン系単量体は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### 【0099】

また、本発明で用いられる前記分子内にエチレン性不飽和基を2個以上有する単量体（以下、単に「エチレン性不飽和基含有単量体」と略記する）としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシドジ（メタ）アクリレート、テトラエチレンオキシドジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらのエチレン性不飽和基含有単量体は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。尚、ここでいう「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」または「メタクリレート」を意味する。

#### 【0100】

上記エチレン性不飽和基含有単量体は、架橋性単量体として機能し、得られる微粒子のゲル分率向上に寄与する。

前記スチレン系単量体と上記エチレン性不飽和基含有単量体との共重合比率は、特に限定されるものではないが、スチレン系単量体100質量部に対し、エチレン性不飽和基含有単量体が0.5質量部以上の比率であることが好ましい。スチレン系単量体100質量部に対するエチレン性不飽和基含有単量体の比率が0

5 質量部未満であると、得られる微粒子のゲル分率が十分に向上しないことがある。

#### 【0101】

本発明においては、スチレン系単量体とエチレン性不飽和基含有単量体とのラジカル重合反応による乳化共重合を、惹起ならびに促進するために重合開始剤が用いられても良い。

上記重合開始剤としては、例えば、過酸化水素水や過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

#### 【0102】

本発明における単分散球状有機微粒子を得るためのエマルジョンの作製方法は、特に限定されるものではなく、例えば次のような手順で行えば良い。

攪拌機、窒素導入管及び還流冷却器を備えた、例えばセパラブルフラスコのような反応容器中に、水や水を主成分とする分散媒、スチレン系単量体及びエチレン性不飽和基含有単量体の各所定量を仕込み、例えば、窒素ガスのような不活性ガス気流下、一定の攪拌状態のもとで約70℃に昇温した後、重合開始剤を添加し、ラジカル重合反応による乳化共重合を開始させる。その後、反応系の温度を約70℃に維持し、約24時間で乳化共重合を完了させることにより、所望のエマルジョンを得ることができる。

#### 【0103】

この重合完了後のエマルジョンに対し、pHを調整する目的で塩酸、酢酸その他の酸、或いは水酸化ナトリウム等のアルカリを投入しても良い。次いで、上記で得られたエマルジョンを例えば凍結乾燥法やスプレードライ法等の乾燥方法で乾燥させることにより、本発明に用いられる単分散球状有機微粒子を得ることができる。

#### 【0104】

本発明の静電潜像現像用トナーには、外添剤として、前述の単分散球状シリカと前記単分散球状有機微粒子とを併用することができる。また、前記単分散球状有機微粒子と共に小粒径の無機化合物を併用することもできる。該小粒径の無機

化合物としては、公知のものをを用いることができ、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、酸化セリウム等が挙げられる。また、目的に応じて、これら無機微粒子の表面には公知の表面処理を施してもよい。

#### 【0105】

特にその中でも、メタチタン酸  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  は透明性に影響を与えず、良好な帯電性、環境安定性、流動性、耐ケーキング性、安定した負帯電性、安定した画質維持性に優れた現像剤を提供することができる。また、メタチタン酸の疎水化処理化合物は、 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以上の電気抵抗を有することが、着色粒子に処理されトナーとして用いられた場合に、転写電界を上げても逆極トナーが発生することなしに高転写性を得ることができるため好ましい。

前記小粒径の無機化合物は、個数平均粒径が  $80 \text{ nm}$  以下であることが好ましく、 $50 \text{ nm}$  以下であることがより好ましい。

#### 【0106】

本発明において、前記外添剤は、着色粒子に添加され、混合されるが、混合は、例えば、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、レディゲミキサー等の公知の混合機によって行うことができる。

#### 【0107】

また、この際、必要に応じて種々の添加剤を添加してもよい。該添加剤としては、他の流動化剤やポリスチレン微粒子、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリフッ化ビニリデン微粒子等のクリーニング助剤もしくは転写助剤等が挙げられる。

#### 【0108】

本発明において、前記無機化合物（メタチタン酸の疎水化処理化合物等）の着色粒子表面への付着状態は、単に機械的な付着であってもよいし、表面にゆるく固着されていてもよい。また、着色粒子の全表面を被覆していても、一部を被覆していてもよい。前記無機化合物の添加量は、着色粒子  $100$  質量部に対して、 $0.3 \sim 3$  質量部の範囲が好ましく、 $0.5 \sim 2$  質量部の範囲がより好ましい。該添加量が  $0.3$  質量部より少ないと、トナーの流動性が十分に得られない場合

があり、また熱保管によるブロッキング抑制が不十分となりやすい。一方、該添加量が3質量部より多いと、過剰被覆状態となり、過剰無機酸化物が接触部材に移行し、二次障害を引き起こす場合がある。また、外添混合後に篩分プロセスを通してても一向に構わない。

本発明の静電潜像現像用トナーは、以上のような製造方法によって好適に製造することができるが、これら製造方法に限定されるものではない。

#### 【0109】

##### <静電潜像現像剤>

本発明の静電潜像現像剤は、前記本発明の静電潜像現像用トナーとキャリアとからなることを特徴とする。前記静電潜像現像用トナーには、前記単分散球状シリカ等が好ましく用いられているが、キャリアとのストレスにより、埋め込み、脱離といった経時変化が生じ、初期の高い転写性能を維持することが困難となることがある。特に、平均円形度が大きい着色粒子ほど、外添剤の逃げ場がなく、均一にストレスがかかるため、このような経時変化が生じ易い。キャリアによるストレスを低減させ、かつ高画質を維持するには、キャリアの真比重、及び飽和磁化を制御することが好ましい。

#### 【0110】

キャリアの真比重は3～4の範囲が好ましく、5 kOeの条件下での飽和磁化は60 emu/g以上が好ましい。真比重は小さい方がストレスに対し優位であるが、真比重を小さくしすぎると、キャリア粒子1粒当りの磁力の低下が生じ、静電潜像担持体へのキャリア飛散が生じてしまう。これらを両立するためには、真比重が3以上であり、飽和磁化が60 emu/g以上であれば、低ストレスでキャリア飛散を抑えることができる。

#### 【0111】

真比重が3未満であると、飽和磁化が60 emu/g以上であってもキャリア飛散が生じてしまうことがある。トナーへのストレスは、真比重を4以下にすることで、転写維持性を大幅に向上することができる。よって、従来用いられた鉄（真比重：7～8）、フェライトあるいはマグネタイト（真比重：4.5～5）では、転写維持性が不十分になる場合がある。

## 【0112】

前記キャリアは、芯材表面に、マトリックス樹脂中に導電材料が分散された樹脂被覆層を有する樹脂コートキャリアとすることにより、樹脂被覆層の剥がれが発生しても、体積固有抵抗を大きく変化させることなく、長期にわたり高画質の発現を可能とすることができる。

## 【0113】

前記マトリックス樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコーン樹脂又はその変性品、フッ素樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

## 【0114】

前記導電材料としては、例えば、金、銀、銅といった金属、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、酸化スズ、カーボンブラック等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。前記導電材料の含有量は、マトリックス樹脂100質量部に対し、1～50質量部の範囲が好ましく、3～20質量部の範囲がより好ましい。

## 【0115】

キャリアの芯材としては、磁性粉を単独で芯材に用いるもの、及び磁性粉を微粒子化し、樹脂中に分散したものが挙げられる。磁性粉を微粒子化し、樹脂中に分散する方法としては、樹脂と磁性粉を混練し粉碎する方法、樹脂と磁性粉を溶解しスプレードライする方法、重合製法を用い溶液中で磁性粉含有樹脂を重合させる方法等が挙げられる。キャリアの真比重制御、形状制御の観点からは、重合製法による磁性粉分散型の芯材を用いることが自由度が高い点で好ましい。前記キャリアは、微粒子の磁性粉をキャリア全重量に対して80質量%以上含有する

ことが、キャリア飛散を生じにくくする点で好ましい。前記磁性材料（磁性粉）としては、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物等が挙げられる。前記芯材の体積平均粒子径は、一般的には  $10 \sim 500 \mu\text{m}$  の範囲であり、好ましくは  $25 \sim 80 \mu\text{m}$  の範囲である。

#### 【0 1 1 6】

キャリアの芯材の表面に前記樹脂被覆層を形成する方法としては、キャリア芯材を、前記マトリックス樹脂、導電材料及び溶剤を含む被覆層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、被覆層形成用溶液をキャリア芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアーにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニードーコーター中でキャリア芯材と被覆層形成溶液を混合し、溶剤を除去するニードーコーター法が挙げられる。

#### 【0 1 1 7】

前記被覆層形成用溶液中に使用する溶剤は、前記マトリックス樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類を使用することができる。また、前記樹脂被覆層の平均膜厚は、通常  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲であるが、本発明においては、経時にわたり安定したキャリアの体積固有抵抗を発現させるため、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$  の範囲であることが好ましい。

#### 【0 1 1 8】

本発明に用いられるキャリアの体積固有抵抗値は、高画質を達成するために、通常の現像コントラスト電位の上下限に相当する  $1000 \text{ V}$  時において、 $10^6 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  の範囲であることが好ましく、 $10^8 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  の範囲であることがより好ましい。キャリアの体積固有抵抗値が  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  未満であると、細線の再現性が悪く、また電荷の注入による背景部へのトナーかぶりが発生しやすくなる。一方、キャリアの体積固有抵抗が  $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  より大きいと、黒ベタ、ハーフトーンの再現が悪くなる。また、感光体へ移行するキャリアの量が増え、感光体を傷つけやすくなる。

#### 【0 1 1 9】



本発明の静電潜像現像剤としては、前述の本発明の静電潜像現像用トナーが、上記キャリア 1 0 0 質量部に対し 3 ～ 1 5 質量部の範囲で混合され調整されることが好ましい。

#### 【 0 1 2 0 】

##### < 画像形成方法 >

本発明の画像形成方法は、静電潜像担持体の表面を帯電させる帯電工程、該静電潜像担持体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を現像剤を用いてトナー画像とする現像工程、静電潜像担持体表面に形成されたトナー画像を転写体表面に転写する工程、静電潜像担持体表面の残留トナーを除去するクリーニング工程を含む画像形成方法であって、上記クリーニング工程が、静電ブラシを用いて残留トナーを除去する工程であり、前記現像剤が前記本発明の静電潜像現像剤であることを特徴とする。

#### 【 0 1 2 1 】

前記帯電工程とは、静電潜像担持体の表面を、帯電手段により一様に帯電する工程である。前記帯電手段としては、コロトロン、スコロトロンなどの非接触方式の帯電器、及び、静電潜像担持体表面に接触させた導電性部材に電圧を印加することにより、静電潜像担持体表面を帯電させる接触方式の帯電器が挙げられ、いかなる方式の帯電器でもよい。しかし、オゾンの発生量が少なく、環境に優しく、かつ耐刷性に優れるという効果を発揮するという観点から、接触帯電方式の帯電器を用いることが好ましい。前記接触帯電方式の帯電器においては、導電性部材の形状はブラシ状、ブレード状、ピン電極状、ローラー状等の何れでもよいが、ローラー状部材が好ましい。

#### 【 0 1 2 2 】

なお、上記帯電方式に関し、静電潜像保持体の周速度でのプロセススピードが、 $200\text{ mm/sec}$  以上の場合は、非接触方式の帯電器を用いることが好ましく、プロセススピードが  $200\text{ mm/sec}$  未満の場合は、接触方式の帯電器を用いることが好ましい。

本発明の画像形成方法は、帯電工程においてなんら特別の制限を受けるものではない。



## 【 0 1 2 3 】

前記静電潜像形成工程とは、レーザー光学系やLEDアレイなど露光手段で、表面が一様に帯電された静電潜像担持体に露光し、静電潜像を形成する工程である。本発明の画像形成方法は、露光方式においてなんら特別の制限を受けるものではない。

## 【 0 1 2 4 】

前記現像工程とは、静電潜像担持体表面に、少なくともトナーを含む現像剤層を表面に形成させた現像剤担持体を接触若しくは近接させて、前記静電潜像担持体表面の静電潜像にトナーの粒子を付着させ、静電潜像担持体表面にトナー画像を形成する工程である。現像方式は、既知の方式を用いて行うことができるが、本発明に用いられる二成分現像剤による現像方式としては、カスケード方式、磁気ブラシ方式などがある。本発明の画像形成方法は、現像方式に関し、特に制限を受けるものではない。

## 【 0 1 2 5 】

前記転写工程とは、静電潜像担持体表面に形成されたトナー画像を、被転写体に転写して転写画像を形成する工程である。フルカラー画像形成の場合は、中間転写体としての中間転写ドラムまたはベルトに各色トナーを1次転写したのち、紙等の記録媒体に2次転写するのが好ましい。また、用紙汎用性、高画質の観点から、各色のカラートナー画像を中間転写体上に一旦転写した後、該各色のカラートナー画像を一度に記録媒体に転写することが好ましい。

## 【 0 1 2 6 】

感光体からのトナー画像を紙あるいは中間転写体に転写する転写装置としては、コロトロンが利用できる。コロトロンは用紙を均一に帯電する手段としては有効であるが、被記録体である用紙に所定の電荷を与えるために、数kVという高圧を印加しなければならず、高圧電源を必要とする。また、コロナ放電によってオゾンが発生するため、ゴム部品や感光体の劣化を引き起こすので、弾性材料からなる導電性の転写ロールを静電潜像担持体に圧接して、用紙にトナー画像を転写する接触転写方式を用いることが好ましい。

本発明の画像形成方法においては、転写装置に関し、特に制限を受けるもので

はない。

【 0 1 2 7 】

本発明においては、現像剤として前記本発明の静電潜像現像剤を用いたことにより、初期は勿論、長期使用における経時ストレスにおいても、初期と同じ高い転写性を得ることができる。

【 0 1 2 8 】

前記クリーニング工程とは、上記転写工程を経た後の静電潜像担持体表面に、転写残として残った残留トナーを除去する工程である。クリーニング手段としては、これまで、ブレードクリーニング方式の性能安定性が高いことから一般的に使用されているが、本発明の画像形成方法においては、前記本発明の静電潜像現像剤を用いることにより、静電ブラシを用いて静電潜像担持体表面の残留トナーを回収することが可能となり、潜像担持体の摩耗寿命を大きく伸ばすことができる。

【 0 1 2 9 】

前記静電ブラシとしては、カーボンブラック、金属酸化物等の導電フィラーを含有させた樹脂あるいは表面に被覆した繊維状の物質（導電性ブラシ）が使用できるが、それに限定されるものではない。また、静電ブラシを用いたクリーニング方法としては、静電ブラシに電圧を印加して行うことができる。

【 0 1 3 0 】

本発明の画像形成方法では、前記記録媒体に転写されたトナー画像を定着させるため、定着工程が含まれ得る。

上記定着工程とは、記録媒体表面に転写されたトナー画像を定着装置にて定着する工程である。定着装置としては、ヒートロールを用いる加熱定着装置が好ましく用いられる。加熱定着装置としては、例えば、円筒状芯金の内部に加熱用のヒータランプを備え、その外周面に耐熱性樹脂被膜層あるいは耐熱性ゴム被膜層により、いわゆる離型層を形成した定着ローラと、この定着ローラに対し圧接して配置され、円筒状芯金の外周面あるいはベルト状基材表面に耐熱弾性体層を形成した加圧ローラあるいは加圧ベルトと、で構成される。未定着トナー画像の定着プロセスは、定着ローラと加圧ローラあるいは加圧ベルトとの間に未定着トナ

一画像が形成された被記録体を挿通させて、トナー中の結着樹脂、添加剤等の熱溶融による定着を行う。

本発明の画像形成方法においては、定着方式については特に制限を受けるものではない。

### 【0 1 3 1】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の説明において、「部」は総て「質量部」を意味する。

### 【0 1 3 2】

各実施例、比較例で用いた静電潜像現像用トナー、キャリア及び静電潜像現像用現像剤の製造、及び各測定は以下の方法で行った。

(個数平均粒径、個数平均粒度変動、平均円形度、及び平均円形度変動の測定)

トナーの個数平均粒径、個数平均粒度変動、平均円形度、及び平均円形度変動の測定は、S y s m e x 社製 F P I A - 2 1 0 0 で測定した。本装置では、水などに分散させた粒子をフロー式画像解析法によって測定する方式が採用されており、吸引された粒子懸濁液はフラットシースフローセルに導かれ、シース液によって扁平な試料流に形成される。その試料流にストロボ光を照射することにより、通過中の粒子は対物レンズを通して C C D カメラで、静止画像として撮像される。

### 【0 1 3 3】

撮像された粒子像は、2次元画像処理され、投影面積と周囲長から円相当径および円形度を算出する。円相当径は、撮影された各々の粒子に対して、2次元画像の面積から同一の面積を有する円の直径を円相当径として算出する。このように撮影した粒子を、少なくとも 5 0 0 0 個以上各々画像解析を行い、統計処理することによって、個数平均粒径と個数平均粒度変動を求めた。また、円形度に関しては、撮影された各々の粒子に対して、下式によって円形度を求めた。また、円形度についても、撮影した粒子を少なくとも 5 0 0 0 個以上各々画像解析を行い、統計処理することによって、平均円形度、平均円形度変動を求めた。

$$\text{円形度} = \text{円相当径} \times \text{周囲長} / \text{周囲長} = 2 A^{1/2} \pi / P M$$

(上式において A は投影面積、P M は周囲長を表す。)

#### 【 0 1 3 4 】

なお、測定は H P F モード（高分解能モード）、希釈倍率 1 . 0 倍で行った。  
また、データの解析に当たっては、測定ノイズ除去の目的で、個数粒径解析範囲を 2 . 0 ~ 3 0 . 1  $\mu$  m の範囲、円形度解析範囲を 0 . 4 0 ~ 1 . 0 0 の範囲で実施した。

#### 【 0 1 3 5 】

(外添剤の一次粒子径及びその標準偏差測定)

レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（H O R I B A L A - 9 1 0）を用いて行った。

#### 【 0 1 3 6 】

(球形度)

球形度は W a d e l l の真の球形度を採用し、球形化度は下記式より求めた。

#### 【 0 1 3 7 】

【数 1】

$$\text{球形化度} = \frac{\text{実際の粒子と同じ体積を有する球の表面積} \cdots \textcircled{1}}{\text{実際の粒子の表面積} \cdots \textcircled{2}}$$

#### 【 0 1 3 8 】

上記式において、分子①は平均粒径から計算により求めた。また、分母②は島津粉体比表面積測定装置 S S - 1 0 0 型を用い、測定した B E T 比表面積により代用させた。

#### 【 0 1 3 9 】

(外添剤の真比重の測定)

ルシャテリエ比重瓶を用い、J I S - K - 0 0 6 1 の 5 - 2 - 1 に準拠して外添剤の真比重を測定した。操作は次の通りに行った。

(1) ルシャテリエ比重瓶に約 2 5 0 m l のエチルアルコールを入れ、メニスカスが目盛りの位置にくるように調整する。

(2) 比重瓶を恒温水槽に浸し、液温が  $20.0 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$  になったとき、メニスカスの位置を比重瓶の目盛りで正確に読み取る。(精度  $0.025\text{ml}$  とする)

(3) 試料を約  $100\text{g}$  量り取り、その質量を  $W$  とする。

(4) 量り取った試料を比重瓶に入れ泡を除く。

(5) 比重瓶を恒温水槽に浸し、液温が  $20.0 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$  になったとき、メニスカスの位置を比重瓶の目盛りで正確に読み取る。(精度  $0.025\text{ml}$  とする)

(6) 次式により真比重を算出する。

$$D = W / (L_2 - L_1)$$

$$S = D / 0.9982$$

上記式中、 $D$  は試料の密度 ( $20^{\circ}\text{C}$ ) ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $S$  は試料の真比重 ( $20^{\circ}\text{C}$ )、 $W$  は試料の見かけの質量 ( $\text{g}$ )、 $L_1$  は試料を比重瓶に入れる前のメニスカスの読み ( $20^{\circ}\text{C}$ ) ( $\text{ml}$ )、 $L_2$  は試料を比重瓶に入れた後のメニスカスの読み ( $20^{\circ}\text{C}$ ) ( $\text{ml}$ )、 $0.9982$  は  $20^{\circ}\text{C}$  における水の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) である。

#### 【0140】

(着色粒子の作製)

—樹脂分散液(1)の調製—

- ・ スチレン 370部
- ・ n-ブチルアクリレート 30部
- ・ アクリル酸 8部
- ・ ドデカンチオール 24部
- ・ 四臭化炭素 4部

#### 【0141】

以上の成分を混合して溶解したものを、非イオン性界面活性剤(ノニポール400:三洋化成(株)製)6部及びアニオン性界面活性剤(ネオゲンSC:第一工業製薬(株)製)10部をイオン交換水550部に溶解したものにフラスコ中で乳化分散させ、20分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム4

部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら、内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し、4 時間そのまま乳化重合を継続した。

その結果、平均粒径が 1 6 5 n m であり、ガラス転移温度 (T g) が 5 7 ℃、重量平均分子量 M<sub>w</sub> が 1 3 0 0 0 の樹脂粒子が分散された樹脂分散液 (1) が得られた。

#### 【 0 1 4 2 】

—樹脂分散液 (2) の調製—

- ・ スチレン 2 8 0 部
- ・ n - ブチルアクリレート 1 2 0 部
- ・ アクリル酸 8 部

#### 【 0 1 4 3 】

以上の成分を混合して溶解したものを、非イオン性界面活性剤 (ノニポール 4 0 0 : 三洋化成 (株) 製) 6 部及びアニオン性界面活性剤 (ネオゲン S C : 第一工業製薬 (株) 製) 1 2 部をイオン交換水 5 5 0 g に溶解したものにフラスコ中で乳化分散させ、1 0 分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム 3 部を溶解したイオン交換水 5 0 部を投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 7 0 ℃になるまでオイルバスで加熱し、5 時間そのまま乳化重合を継続した。

その結果、平均粒径が 1 0 5 n m であり、T g が 5 3 ℃、重量平均分子量 M<sub>w</sub> が 5 5 0 0 0 0 の樹脂粒子が分散された樹脂分散液 (2) が得られた。

#### 【 0 1 4 4 】

—着色分散液 (1) の調製—

- ・ C y a n 顔料 (C . I . P i g m e n t B l u e B 1 5 : 3) 7 0 部
- ・ ノニオン性界面活性剤 5 部  
(ノニポール 4 0 0 : 三洋化成 (株) 製)
- ・ イオン交換水 2 0 0 部

#### 【 0 1 4 5 】

以上の成分を混合して、溶解し、ホモジナイザー (ウルトラタラックス T 5 0



： I K A 社製）を用いて 1 0 分間分散し、平均粒子径が 2 2 0 n m である着色剤（C y a n 顔料）粒子が分散された着色分散剤（2）を調製した。

【 0 1 4 6 】

－着色分散液（2）の調製－

- ・ M a g e n t a 顔料（C. I. P i g m e n t R e d 1 2 2） 7 0 部
- ・ ノニオン性界面活性剤 5 部  
（ノニポール 4 0 0 ：三洋化成（株）製）
- ・ イオン交換水 2 0 0 部

【 0 1 4 7 】

以上の成分を混合して、溶解し、ホモジナイザー（ウルトラタラックス T 5 0 ： I K A 社製）を用いて 1 0 分間分散し、平均粒子径が 2 1 0 n m である着色剤（M a g e n t a 顔料）粒子が分散された着色分散剤（2）を調製した。

【 0 1 4 8 】

－着色分散液（3）の調製－

- ・ Y e l l o w 顔料（C. I. P i g m e n t Y e l l o w 1 8 0）  
1 0 0 部
- ・ ノニオン性界面活性剤 5 部  
（ノニポール 4 0 0 ：三洋化成（株）製）
- ・ イオン交換水 2 0 0 部

【 0 1 4 9 】

以上の成分を混合して、溶解、ホモジナイザー（ウルトラタラックス T 5 0 ： I K A 社製）を用いて 1 0 分間分散し、平均粒子径が 2 5 0 n m である着色剤（Y e l l o w 顔料）粒子が分散された着色分散剤（4）を調製した。

【 0 1 5 0 】

－着色分散液（4）の調製－

- ・ カーボンブラック 5 0 部  
（モーガル L ：キャボット製）
- ・ ノニオン性界面活性剤 5 部  
（ノニポール 4 0 0 ：三洋化成（株）製）

- ・ イオン交換水 2 0 0 部

#### 【 0 1 5 1 】

##### － 離型剤分散液の調製 －

- ・ パラフィンワックス 5 0 部  
(HNP 0 1 9 0 : 日本精蠟 (株) 製、融点 : 8 5 ℃)
- ・ カチオン性界面活性剤 5 部  
(サニゾール B 5 0 : 花王 (株) 製)
- ・ イオン交換水 2 0 0 部

#### 【 0 1 5 2 】

以上の成分を、丸型ステンレス鋼製フラスコ中でホモジナイザー (ウルトラタラックス T 5 0 : I K A 社製) を用いて 1 0 分間分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が 1 6 0 n m である離型剤粒子が分散された離型剤分散液 (1) を調製した。

#### 【 0 1 5 3 】

##### － 着色粒子 1 の作製 －

- ・ 樹脂分散液 (1) 1 2 0 部
- ・ 樹脂分散液 (2) 8 0 部
- ・ 着色剤分散液 (1) 2 0 0 部
- ・ 離型分散液 (1) 4 0 部
- ・ カチオン性界面活性剤 1 . 5 部  
(サニゾール B 5 0 : 花王 (株) 製)

#### 【 0 1 5 4 】

以上の成分を丸型ステンレス製フラスコ中でウルトラタラックス T 5 0 (I K A 社製) で混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら 5 2 ℃ まで 1 8 0 分間かけて昇温させた。5 2 ℃ で 2 0 0 分保持した後、アニオン性界面活性剤 (ネオゲン R K、第一工業製薬) 3 部を追加し、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら 9 7 ℃ まで加熱し、9 7 ℃ で 5 時間保持した。冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄し、乾燥させることにより、着色粒子 1 を得た。

## 【 0 1 5 5 】

## －着色粒子 2 の作製－

着色粒子 1 の作製において、着色剤分散液（1）の代わりに着色剤分散液（2）を用いた以外は、前記着色粒子 1 の作製と同様にして、着色粒子 2 を得た。

## 【 0 1 5 6 】

## －着色粒子 3 の作製－

着色粒子 1 の作製において、着色剤分散液（1）の代わりに着色剤分散液（3）を用いた以外は、前記着色粒子 1 の作製と同様にして、着色粒子 3 を得た。

## 【 0 1 5 7 】

## －着色粒子 4 の作製－

着色粒子 1 の作製において、着色剤分散液（1）の代わりに着色剤分散液（4）を用いた以外は、前記着色粒子 1 の作製と同様にして、着色粒子 4 を得た。

## 【 0 1 5 8 】

## －着色粒子 5 の作製－

- ・樹脂分散液（1） 1 0 0 部
- ・樹脂分散液（2） 1 0 0 部
- ・着色剤分散液（1） 2 5 0 部
- ・離型分散液（1） 4 0 部
- ・カチオン性界面活性剤 1 . 5 部  
（サニゾール B 5 0 : 花王（株）製）

## 【 0 1 5 9 】

以上の成分を、丸型ステンレス製フラスコ中でウルトラタラックス T 5 0（I K A 社製）で混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら、4 8℃まで 3 0 0 分間かけて昇温させた。さらに、4 8℃から 5 2℃まで 1 0 0 分かけて昇温を行った。5 2℃で 2 0 0 分保持した後、アニオン性界面活性剤（ネオゲン R K、第一工業製薬）3 部を追加し、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら 9 0℃まで加熱し、9 0℃で 5 時間保持した。冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄し、乾燥させることにより、着色粒子 5 を得た。

## 【 0 1 6 0 】

## －着色粒子 6 の作製－

着色粒子 5 の作製において、着色剤分散液（1）の代わりに着色剤分散液（2）を用いた以外は、前記着色粒子 5 の作製と同様にして、着色粒子 6 を得た。

## 【 0 1 6 1 】

## －着色粒子 7 の作製－

着色粒子 5 の作製において、着色剤分散液（1）の代わりに着色剤分散液（3）を用いた以外は、前記着色粒子 5 の作製と同様にして、着色粒子 7 を得た。

## 【 0 1 6 2 】

## －着色粒子 8 の作製－

着色粒子 5 の作製において、着色剤分散液（1）の代わりに着色剤分散液（4）を用いた以外は、前記着色粒子 5 の作製と同様にして、着色粒子 8 を得た。

## 【 0 1 6 3 】

## －着色粒子 9 の作製－

- ・樹脂分散液（1） 8 0 部
- ・樹脂分散液（2） 1 2 0 部
- ・着色剤分散液（1） 2 0 0 部
- ・離型分散液（1） 6 0 部
- ・カチオン性界面活性剤 1 . 5 部  
（サニゾール B 5 0 : 花王（株）製）

## 【 0 1 6 4 】

以上の成分を、丸型ステンレス製フラスコ中でウルトラタラックス T 5 0（I K A 社製）で混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら 5 6℃まで 3 0 分かけて昇温を行った。5 6℃で 1 2 0 分保持した後、アニオン性界面活性剤（ネオゲン R K、第一工業製薬）3 部追加し、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら 8 5℃まで加熱し、8 5℃で 5 時間保持した。冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄し、乾燥させることにより、着色粒子 9 を得た。

## 【 0 1 6 5 】

## －着色粒子 1 0 の作製－

着色粒子 9 の作製において、着色剤分散液（1）の代わりに着色剤分散液（2）を用いた以外は、前記着色粒子 9 の作製と同様にして、着色粒子 1 0 を得た。

## 【0 1 6 6】

## －着色粒子 1 1 の作製－

着色粒子 9 の作製において、着色剤分散液（1）の代わりに着色剤分散液（3）を用いた以外は、前記着色粒子 9 の作製と同様にして、着色粒子 1 1 を得た。

## 【0 1 6 7】

## －着色粒子 1 2 の作製－

着色粒子 9 の作製において、着色剤分散液（1）の代わりに着色剤分散液（4）を用いた以外は、前記着色粒子 9 の作製と同様にして、着色粒子 1 2 を得た。

## 【0 1 6 8】

## －着色粒子 1 3 の作製－

- ・樹脂分散液（1） 1 0 0 部
  - ・樹脂分散液（2） 1 0 0 部
  - ・着色剤分散液（1） 2 0 0 部
  - ・離型分散液（1） 6 0 部
  - ・カチオン性界面活性剤 1. 5 部
- （サニゾール B 5 0 ：花王（株）製）

## 【0 1 6 9】

以上の成分を、丸型ステンレス製フラスコ中でウルトラタラックス T 5 0 （I K A 社製）で混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら 5 6 ℃まで 1 0 0 分かけて昇温を行った。5 6 ℃で 1 2 0 分保持した後、アニオン性界面活性剤（ネオゲン R K、第一工業製薬）3 部を追加し、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら 9 0 ℃まで加熱し、9 0 ℃で 3 時間保持した。冷却した後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄し、乾燥させることにより、着色粒子 1 3 を得た。

## 【0 1 7 0】

## －着色粒子 1 4 の作製－

着色粒子 1 3 の作製において、着色剤分散液（1）の代わりに着色剤分散液（2）を用いた以外は、前記着色粒子 1 3 の作製と同様にして、着色粒子 1 4 を得た。

【0 1 7 1】

－着色粒子 1 5 の作製－

着色粒子 1 3 の作製において、着色剤分散液（1）の代わりに着色剤分散液（3）を用いた以外は、前記着色粒子 1 3 の作製と同様にして、着色粒子 1 5 を得た。

【0 1 7 2】

－着色粒子 1 6 の作製－

着色粒子 1 3 の作製において、着色剤分散液（1）の代わりに着色剤分散液（4）を用いた以外は、前記着色粒子 1 3 の作製と同様にして、着色粒子 1 6 を得た。

【0 1 7 3】

－着色粒子 1 7 の作製－

着色粒子 1 を風力式分級機で細粒、粗粒を分級し着色粒子 1 7 を得た。

【0 1 7 4】

－着色粒子 1 8 の作製－

着色粒子 2 を風力式分級機で細粒、粗粒を分級し着色粒子 1 8 を得た。

【0 1 7 5】

－着色粒子 1 9 の作製－

着色粒子 3 を風力式分級機で細粒、粗粒を分級し着色粒子 1 9 を得た。

【0 1 7 6】

－着色粒子 2 0 の作製－

着色粒子 4 を風力式分級機で細粒、粗粒を分級し着色粒子 2 0 を得た。

【0 1 7 7】

－着色粒子 2 1 の作製－

着色粒子 5 を風力式分級機で細粒、粗粒を分級し着色粒子 2 1 を得た。

【0 1 7 8】



## －着色粒子 2 2 の作製－

着色粒子 6 を風力式分級機で細粒、粗粒を分級し着色粒子 2 2 を得た。

【 0 1 7 9 】

## －着色粒子 2 3 の作製－

着色粒子 7 を風力式分級機で細粒、粗粒を分級し着色粒子 2 3 を得た。

【 0 1 8 0 】

## －着色粒子 2 4 の作製－

着色粒子 8 を風力式分級機で細粒、粗粒を分級し着色粒子 2 4 を得た。

【 0 1 8 1 】

## －着色粒子 2 5 の作製－

着色粒子 1 7 を 5 0 部と、着色粒子 2 1 を 5 0 部とを混合し、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し着色粒子 2 5 を得た。

【 0 1 8 2 】

## －着色粒子 2 6 の作製－

着色粒子 1 8 を 5 0 部と、着色粒子 2 2 を 5 0 部とを混合し、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し着色粒子 2 6 を得た。

【 0 1 8 3 】

## －着色粒子 2 7 の作製－

着色粒子 1 9 を 5 0 部と、着色粒子 2 3 を 5 0 部とを混合し、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し着色粒子 2 7 を得た。

【 0 1 8 4 】

## －着色粒子 2 8 の作製－

着色粒子 2 0 を 5 0 部と、着色粒子 2 4 を 5 0 部とを混合し、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し着色粒子 2 8 を得た。

【 0 1 8 5 】

## －着色粒子 2 9 の作製－

着色粒子 9 を、風力式分級機で細粒を分級した着色粒子 7 0 部と、着色粒子 1 7 を 3 0 部を混合し、着色粒子 2 9 を得た。

【 0 1 8 6 】

## －着色粒子 3 0 の作製－

着色粒子 1 0 を、風力式分級機で細粒を分級した着色粒子 7 0 部と、着色粒子 1 8 を 3 0 部を混合し、着色粒子 3 0 を得た。

【 0 1 8 7 】

## －着色粒子 3 1 の作製－

着色粒子 1 1 を、風力式分級機で細粒を分級した着色粒子 7 0 部と、着色粒子 1 9 を 3 0 部を混合し、着色粒子 3 1 を得た。

【 0 1 8 8 】

## －着色粒子 3 2 の作製－

着色粒子 1 2 を、風力式分級機で細粒を分級した着色粒子 7 0 部と、着色粒子 2 0 を 3 0 部を混合し、着色粒子 3 2 を得た。

【 0 1 8 9 】

これら着色粒子の個数平均粒子径、個数平均粒子径変動、平均円形度、及び円形度変動をまとめて表 1 に示す。

【 0 1 9 0 】

【表 1】

	個数平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	個数平均粒径変動	平均円形度	円形度変動
着色微粒子1	5.45	23.6	0.977	2.33
着色微粒子2	5.32	22.7	0.978	2.25
着色微粒子3	5.60	20.8	0.979	2.38
着色微粒子4	5.48	21.8	0.979	2.18
着色微粒子5	6.53	19.5	0.986	1.58
着色微粒子6	6.74	18.7	0.985	1.54
着色微粒子7	6.65	18.0	0.983	1.68
着色微粒子8	6.66	19.2	0.984	1.72
着色微粒子9	6.82	23.0	0.964	2.93
着色微粒子10	6.70	24.5	0.965	2.78
着色微粒子11	6.70	23.8	0.960	2.60
着色微粒子12	6.82	22.2	0.958	2.64
着色微粒子13	6.03	23.8	0.976	2.78
着色微粒子14	6.12	21.0	0.979	2.73
着色微粒子15	5.98	20.9	0.978	2.79
着色微粒子16	5.84	22.9	0.975	2.70
着色微粒子17	4.54	24.8	0.980	2.20
着色微粒子18	4.32	23.9	0.981	2.19
着色微粒子19	4.21	24.0	0.984	2.10
着色微粒子20	4.65	22.9	0.982	2.19
着色微粒子21	8.50	23.6	0.980	1.90
着色微粒子22	8.30	23.8	0.977	1.88
着色微粒子23	8.21	22.0	0.978	1.95
着色微粒子24	8.43	24.8	0.979	1.98
着色微粒子25	5.99	31.5	0.982	2.01
着色微粒子26	5.82	28.5	0.981	1.90
着色微粒子27	5.75	29.6	0.982	1.98
着色微粒子28	6.01	30.0	0.979	2.10
着色微粒子29	7.25	32.5	0.958	3.28
着色微粒子30	7.08	29.5	0.955	3.05
着色微粒子31	7.20	28.6	0.959	2.87
着色微粒子32	7.15	30.0	0.960	2.92

## 【0191】

(外添剤の調製)

—外添剤1 (単分散球状シリカ) の調製—

ゾルゲル法で得られたシリカゾルにHMD S処理を行い、乾燥、粉碎により真比重が1.30、球形化度 $\Psi$ が0.85、個数平均粒径 $D_{\text{add}}$ が135nm (標準偏差: 29nm) の単分散球状シリカである外添剤1を得た。

## 【0192】

## ー外添剤 2 の調製ー

外添剤 2 としては、市販のヒュームドシリカ R X 5 0（日本アエロジル製、真比重：2. 2、球形化度 $\Psi$ ：0. 5 8、個数平均粒径 $D_{add}$ ：4 0 n m（標準偏差は 2 0 n m））を用意した。

## 【0 1 9 3】

## ー外添剤 3（単分散球状有機樹脂微粒子）の調製ー

攪拌機、窒素導入管及び還流冷却器を備えた内容積 2 0 0 0 m L のセパラブルフラスコ中に、イオン交換水を 1 0 0 0 部、スチレンを 1 0 0 部、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（5 0 部、及び反応性界面活性剤（商品名「H S - 1 0」、第一工業製薬社製）を 0. 1 部仕込み、窒素ガス気流下、一定の攪拌状態のもとで 7 0 °C に昇温し 3 0 分経過後に、重合開始剤として過硫酸アンモニウム 0. 7 部を添加し、ラジカル重合反応による乳化重合を開始させた。その後、反応系の温度を 7 0 °C に維持し、約 2 4 時間で乳化重合を完了させ、エマルジョンを作製した。その後 1 質量%濃度の硝酸を滴下して p H を 4. 0 とした。次いで、凍結乾燥機を用いて、上記で得られたエマルジョンを一昼夜かけて乾燥し、真比重が 1. 2、個数平均粒径 $D_{add}$ が 1 5 0 n m の単分散球形有機樹脂微粒子である外添剤 3 を得た。

## 【0 1 9 4】

## ー外添剤 4 ー

外添剤 4 としては、疎水化処理酸化チタン粒子（チタン工業製、真比重：4. 1、球形化度 $\Psi$ ：0. 3 5、個数平均粒径 $D_{add}$ ：1 5 n m）を用意した。

## 【0 1 9 5】

## ー外添剤 5 単分散球状シリカの調製ー

ゾルゲル法で得られたシリカゾルに H M D S 処理を行い、乾燥、粉碎により真比重が 1. 3 0、球形化度 $\Psi$ が 0. 8 5、個数平均粒径 $D_{add}$ が 4 0 0 n m（標準偏差は 4 8 n m）の単分散球状シリカである外添剤 4 を得た。

## 【0 1 9 6】

（キャリアの製造）

・フェライト粒子（体積平均粒径：5 0  $\mu$  m） 1 0 0 部

- ・トルエン 1 4 部
- ・スチレン-メタクリレート共重合体（成分比：9 0 / 1 0、 $M_w = 8 0 0 0$ ） 2 部
- ・カーボンブラック（R 3 3 0：キャボット社製） 0. 2 部

**【 0 1 9 7 】**

まず、フェライト粒子を除く上記成分を 1 0 分間スターラーで攪拌させて、分散した被覆液を調製し、次に、この被覆液とフェライト粒子とを真空脱気型ニーダーに入れて、6 0 °Cにおいて 3 0 分攪拌した後、さらに加温しながら減圧して脱気し、乾燥させることによりキャリアを得た。このキャリアは、1 0 0 0 V / c m の印加電界時の体積固有抵抗値が  $1 0^{11} \Omega \text{ c m}$  であった。

**【 0 1 9 8 】****< 実施例 1 >**

着色粒子 1 ~ 4 の B l a c k、C y a n、M a g e n t a、Y e l l o w トナーのそれぞれ 1 0 0 部に、外添剤 2 を 2 部と外添剤 4 を 2 部とを加え、ヘンシェルミキサーを用い周速 3 2 m / s で 1 5 分間ブレンドを行った後、4 5  $\mu \text{ m}$  網目のシースプを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。

**【 0 1 9 9 】**

上記トナー各 5 部に対し前記キャリア 1 0 0 部各々加え、V-ブレンダーを用い 4 0 r p m で 2 0 分間攪拌し、1 7 7  $\mu \text{ m}$  の網目を有するシースプで篩うことにより、4 色 1 組の現像剤 1 を得た。

**【 0 2 0 0 】****< 実施例 2 >**

実施例 1 において、外添剤 2 の代わりに外添剤 1 を用いた以外は実施例 1 と同様にして 4 色 1 組の現像剤 2 を得た。

**【 0 2 0 1 】****< 実施例 3 >**

着色粒子 5 ~ 8 の B l a c k、C y a n、M a g e n t a、Y e l l o w トナーのそれぞれ 1 0 0 部に、外添剤 1 を 2 部と外添剤 4 を 2 部とを加え、ヘンシェルミキサーを用い周速 3 2 m / s で 1 2 分間ブレンドを行った後、4 5  $\mu \text{ m}$  網目

のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。

【 0 2 0 2 】

上記トナー各 5 部に対し前記キャリア 1 0 0 部各々加え、V-ブレンダーを用い 4 0 r p m で 2 0 分間攪拌し、1 7 7  $\mu$  m の網目を有するシーブで篩うことにより、4 色 1 組の現像剤 3 を得た。

【 0 2 0 3 】

< 実施例 4 >

実施例 3 において、外添剤 1 の代わりに外添剤 3 を用いた以外は実施例 3 と同様に、4 色 1 組の現像剤 4 を得た。

【 0 2 0 4 】

< 比較例 1 >

実施例 1 において、着色粒子 1 ~ 4 の代わりに着色粒子 9 ~ 1 2 を用いた以外は実施例 1 と同様に、4 色 1 組の現像剤 5 を得た。

【 0 2 0 5 】

< 比較例 2 >

実施例 1 において、着色粒子 1 ~ 4 の代わりに着色微粒子 1 3 ~ 1 6 を用いた以外は実施例 1 と同様に、4 色 1 組の現像剤 6 を得た。

【 0 2 0 6 】

< 比較例 3 >

実施例 1 において、着色粒子 1 ~ 4 の代わりに着色粒子 2 5 ~ 2 8 を用いた以外は実施例 1 と同様に、4 色 1 組の現像剤 7 を得た。

【 0 2 0 7 】

< 比較例 4 >

比較例 2 において、外添剤 1 の代わりに外添剤 5 を用いた以外は比較例 2 と同様に、4 色 1 組の現像剤 8 を得た。

【 0 2 0 8 】

< 比較例 5 >

実施例 2 において、着色粒子 1 3 ~ 1 6 の代わりに着色粒子 2 9 ~ 3 2 を用いた以外は実施例 2 と同様に、4 色 1 組の現像剤 9 を得た。



## 【 0 2 0 9 】

(接触帯電器と中間転写体とを使わないシステムにおける実機評価)

上記現像剤 1 ～ 9 を用い、F u j i X e r o x 社製 A - C o l o r 9 3 5 の感光体のクリーニングブレードを、クリーニングブラシシステムに改良して (印加電圧： 4 0 0 V) 転写性の評価を行った。

## 【 0 2 1 0 】

なお、前記 A - C o l o r 9 3 5 改造機は、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、トナー及びキャリアからなる現像剤が内部に收容され、現像剤担持体表面に形成された前記現像剤の層により前記静電潜像を現像し、前記静電潜像担持体表面にトナー画像を形成する現像器と、前記トナー画像を中間転写体に転写する転写手段と、を含む画像形成装置である。また、プロセススピード (潜像担持体の周速度) は、 1 1 0 mm / s とした。

## 【 0 2 1 1 】

まず、前記トナー濃度が 5 質量 % の各現像剤を上記画像形成装置の現像器に收容し、温度 3 0 ℃、湿度 9 0 % R H の環境に 2 4 時間放置した。その後、評価時は感光体表面の各色のトナー現像量が、 4 0 ～ 5 0 g / m<sup>2</sup> の範囲で維持できるように現像条件を設定した。転写性の評価は、温度 3 0 ℃、湿度 9 0 % R H の環境下で、転写工程終了時にマシンをストップさせ、感光体表面の一定面積 2 ヶ所のトナーを接着テープに転写し、トナー付着テープ質量を測定し、テープ質量を差し引いた後に平均化することにより、転写トナー量 a を求め、同様に感光体表面に残ったトナー量 b を求め、次式により転写効率を求めた。

$$\text{転写効率 } \eta \text{ ( \% ) } = [ a / ( a + b ) ] \times 1 0 0$$

## 【 0 2 1 2 】

目標とする転写効率は 9 9 % 以上であり、以下のような判断基準で評価した。

- ・  $\eta \geq 9 9 \%$  . . . ○
- ・  $9 0 \% \leq \eta < 9 9 \%$  . . . △
- ・  $\eta < 9 0 \%$  . . . ×

なお、転写評価には前記 4 色が重なって表示されるプロセスブラック色を選択

した。このときの感光体表面の現像量は  $160 \sim 200 \text{ g/m}^2$  の範囲であった。

#### 【0 2 1 3】

評価としては初期、1万枚後の転写効率と画質を評価した。画質としては、文字の飛び散り、画像ゴーストの発生の有無等について評価を行った。結果を表2、表3にまとめて示す。

#### 【0 2 1 4】

【表 2】

	個数平均粒径 ( $\mu$ m)	個数平均粒 径変動	平均円形度	円形度変動	外添剤真比重	D50 / Dad	初期転写 効率 (%)	1万枚コピー後 転写効率 (%)
実施例 1	着色微粒子1	5.45	23.6	0.977	2.33	2.2	136.3	92.3
	着色微粒子2	5.32	22.7	0.978	2.25	2.2	133.0	
	着色微粒子3	5.60	20.8	0.979	2.38	2.2	140.0	
	着色微粒子4	5.48	21.8	0.979	2.18	2.2	137.0	
実施例 2	着色微粒子1	5.45	23.6	0.977	2.33	1.3	40.4	99
	着色微粒子2	5.32	22.7	0.978	2.25	1.3	39.4	
	着色微粒子3	5.60	20.8	0.979	2.38	1.3	41.5	
	着色微粒子4	5.48	21.8	0.979	2.18	1.3	40.6	
実施例 3	着色微粒子1	5.45	23.6	0.977	2.33	1.2	36.3	99.2
	着色微粒子2	5.32	22.7	0.978	2.25	1.2	35.5	
	着色微粒子3	5.60	20.8	0.979	2.38	1.2	37.3	
	着色微粒子4	5.48	21.8	0.979	2.18	1.2	36.5	
実施例 4	着色微粒子5	6.53	19.5	0.986	1.58	1.3	48.4	99.6
	着色微粒子6	6.74	18.7	0.985	1.54	1.3	49.9	
	着色微粒子7	6.65	18.0	0.983	1.68	1.3	49.3	
	着色微粒子8	6.66	19.2	0.984	1.72	1.3	49.3	

【 0 2 1 5 】

【表 3】

	個数平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	個数平均 粒径変動	平均円形度	円形度変動	外添剤真比重	D50/Dad	初期転写 効率 (%)	1万枚コピー後 転写効率 (%)
比較例 1	着色微粒子9	23.0	0.964	2.93	2.2	170.5	85.9	78.8
	着色微粒子10	24.5	0.965	2.78	2.2	167.5		
	着色微粒子11	23.8	0.96	2.60	2.2	167.5		
	着色微粒子12	22.2	0.958	2.64	2.2	170.5		
比較例 2	着色微粒子13	23.8	0.976	2.78	2.2	150.8	95.8	88.9
	着色微粒子14	21.0	0.979	2.73	2.2	153.0		
	着色微粒子15	20.9	0.978	2.79	2.2	149.5		
	着色微粒子16	22.9	0.975	2.70	2.2	146.0		
比較例 3	着色微粒子25	35.8	0.980	2.01	2.2	149.8	94.3	88.6
	着色微粒子26	34.5	0.979	1.90	2.2	145.5		
	着色微粒子27	33.5	0.982	1.98	2.2	143.8		
	着色微粒子28	33.5	0.980	2.10	2.2	150.3		
比較例 4	着色微粒子13	23.8	0.976	2.78	1.3	15.1	94.8	78.9
	着色微粒子14	21.0	0.979	2.73	1.3	15.3		
	着色微粒子15	20.9	0.978	2.79	1.3	14.9		
	着色微粒子16	22.9	0.975	2.70	1.3	14.6		
比較例 5	着色微粒子29	32.5	0.958	3.28	1.3	53.7	84.8	80.5
	着色微粒子30	29.5	0.955	3.05	1.3	52.4		
	着色微粒子31	28.6	0.959	2.87	1.3	53.3		
	着色微粒子32	30.0	0.960	2.92	1.3	52.9		

【 0 2 1 6 】

実施例 1 ～ 4 で得られた現像剤 1 ～ 4 は、初期は勿論、1 万枚コピー後も転写

性が良好であり、いずれも鮮明な画像を呈した。更に 1 万枚コピー後に感光体をとりはずし表面状態を目視で観察したところ、キズの発生が少なかった。

#### 【 0 2 1 7 】

一方、比較例 1 で得られた現像剤 5 では、トナーの円形度が小さく、外添剤付着状態がトナー間でばらついているため、初期から転写効率が低めであり、1 万枚コピー後の転写効率が低かった。比較例 2 で得られた現像剤 6 では、トナーの円形度変動が大きく、真球に近いトナーや、異形度の高いトナーが多いため、初期の転写効率は高いものの、1 万枚コピー後の転写効率が低く、転写の維持性が得られなかった。比較例 3 で得られた現像剤 7 では、トナーの粒径変動が大きく、初期の転写効率は高いものの、1 万枚コピー後の転写効率が低かった。さらに、比較例 4 で得られた現像剤 8 では、トナー個数平均粒子径  $D_{TN}$  と単分散球状粒子の個数平均粒径  $D_{add}$  との比率が 2.5 より小さいため、初期の転写効率は高いものの、1 万枚コピー後には、外添剤のトナーへの埋まり込み激しいため、転写効率が低く、転写の維持性が得られなかった。

#### 【 0 2 1 8 】

また、比較例 5 で得られた現像剤 9 では、トナーの円形度が小さくかつ円形変動が大きい為、トナー個数平均粒子径  $D_{TN}$  と単分散球状粒子の個数平均粒径  $D_{add}$  との比率が 2.5 以上 8.0 未満であっても、初期から転写効率が低く、1 万枚コピー後には極端に転写効率が低下している。

#### 【 0 2 1 9 】

(接触帯電器を使用せず、中間転写体を使用したシステムにおける実機評価)

上記現像剤 4 及び現像剤 10 を用い、F u j i X e r o x 社製 D o c u - C o l o r 1 2 5 5 の感光体のクリーニングブレードを、クリーニングブラシシステムに改良して (印加電圧：400 V)、転写性の評価を行った。

#### 【 0 2 2 0 】

なお、前記 D o c u - C o l o r 1 2 5 5 改造機は、静電潜像担持体と、該静電潜像担持体表面を帯電する帯電手段と、帯電された前記静電潜像担持体表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、トナー及びキャリアからなる現像剤が内部に収容され、現像剤担持体表面に形成された前記現像剤の層により前記静電

潜像を現像し、前記静電潜像担持体表面にトナー画像を形成する現像器と、前記トナー画像を中間転写体に転写する転写手段と、を含む画像形成装置である。また、プロセススピード（潜像担持体の周速度）は、110 mm/sとした。

#### 【0221】

評価項目、評価方法は、前記接触帯電器と中間転写体とを使わないシステムでの評価と同様とし、初期、及び5万枚後の転写効率と画質とを評価した。

#### 【0222】

その結果、実施例4で得られる現像剤4では、初期は勿論、5万枚コピー後も初期同様鮮明な画像を呈し、画像上の問題は発生しなかった。また、転写効率は、初期98.8%、5万枚後は98.6%であった。一方、比較例6で得られる現像剤10では、初期的には問題ないものの、5万枚コピー後には、転写残トナーが次の画像の画像ゴーストとして発生することが確認された。また、転写効率は、初期98.0%、5万枚後は84.3%であった。

#### 【0223】

（接触帯電器と中間転写体とを使用したシステムにおける実機評価）

上記現像剤4及び現像剤8を用い、前記Fuji Xerox社製Docu-Color1255の感光体のクリーニングブレードを、クリーニングブラシシステムに、さらに非接触帯電器を接触帯電器に改良して転写性及び画像の評価を行った。

#### 【0224】

評価項目、評価方法は、前記接触帯電器と中間転写体とを使わないシステムでの評価と同様とし、初期、及び5万枚後の転写効率と画質とを評価した。

#### 【0225】

その結果、実施例4で得られる現像剤4では、初期は勿論、5万枚コピー後も初期同様鮮明な画像を呈し、画像上の問題は発生しなかった。また、転写効率は、初期98.8%、5万枚後は98.2%であった。一方、比較例4で得られる現像剤8では、初期的には問題ないものの、2万枚コピー後の時点で既に、転写残トナーが次の画像の画像ゴーストとして発生することが確認された。また、転写効率は、初期98.0%、2万枚後は90.8%であった。



【 0 2 2 6 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、トナー転写性を長期に渡り満足でき、特に静電潜像担持体の摩耗を促進させるブレードクリーニング工程を有さず、静電ブラシを用いて静電潜像担持体表面の残留トナーを回収する場合に発生する不具合を改善した静電潜像現像用トナー、それを用いた静電潜像現像剤を提供することができる。また、本発明によれば、高画質要求に対応する現像、転写、定着が可能な画像形成方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トナー転写性を長期に渡り満足でき、特に静電潜像担持体の摩耗を促進させるブレードクリーニング工程を有さず、静電ブラシを用いて静電潜像担持体表面の残留トナーを回収する場合に発生する不具合を改善した静電潜像現像用トナー、それを用いた静電潜像現像剤、及び、高画質要求に対応する現像、転写、定着が可能な画像形成方法を提供することである。

【解決手段】 少なくとも、結着樹脂、着色剤及び離型剤を含有する着色粒子と外添剤とを有する静電潜像現像用トナーであって、前記着色粒子の個数平均粒子径変動が2.5以下、平均円形度が0.975以上、円形度変動が2.5以下であることを特徴とする静電潜像現像用トナーである。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 0 6 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 4 9 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社